

KISSZÉNATOMSZÁMÚ SZÉNVEGYÜLETEK
ADSZORPCIÓJÁNAK INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIAI
VIZSGÁLATA HORDOZÓS KATALIZÁTOROKON

PhD értekezés

ÓVÁRI LÁSZLÓ

témavezető:

Solymosi Frigyes

(a MTA rendes tagja)

SZTE-MTA REAKCIÓKINETIKAI KUTATÓCSOPORT
SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
SZEGED
2000

Tartalomjegyzék

1. Bevezető.....	5
2. Adszorbeált formák infravörös spektroszkópiája.....	7
3. Kísérleti körülmények.....	9
4. Az etán, valamint az etán + szén-dioxid gázkeverék és hordozós Rh katalizátorok kölcsönhatásának FT-IR vizsgálata.....	11
4.1 Irodalmi előzmények.....	11
4.1.1 Az etilén adszorpciója.....	11
4.1.2 Alkánok adszorpciója.....	15
4.1.3 Szintézisgáz előállítása etán és szén-dioxid keverékéből.....	17
4.2 Eredmények.....	18
4.2.1 Vizsgálatok etánnal.....	19
4.2.2 Az etán és a szén-dioxid koadsorpciója.....	28
4.3 Diszkusszió.....	30
4.3.1 Hordozós Rh katalizátorok és az etán kölcsönhatása.....	30
4.3.2 Az etán és a szén-dioxid koadsorpciója.....	33
4.4 Következtetések.....	33
5. Etil-jodid adszorpció oxidokon és Rh/SiO ₂ katalizátoron.....	35
5.1 Irodalmi előzmények.....	35
5.2 Eredmények.....	36
5.2.1 Etil-jodid adszorpció oxidokon.....	36
5.2.2 Etanol adszorpció TiO ₂ -on.....	43
5.2.3 Etil-jodid adszorpció Rh/SiO ₂ katalizátoron.....	44
5.3 Diszkusszió.....	46
5.3.1 Etil-jodid adszorpció oxidokon.....	46
5.3.2 Etanol adszorpció TiO ₂ -on.....	53
5.3.3 Etil-jodid adszorpció Rh/SiO ₂ katalizátoron.....	54
5.4 Következtetések.....	55
6. Összehasonlító vizsgálatok a dimetil-éter és különböző platina-fém katalizátorok kölcsönhatásáról.....	57
6.1 Bevezetés.....	57
6.2 A dimetil-éter adszorpciója alumínium-oxid hordozós Pt-fém katalizátorokon.....	58
6.3 A dimetil-éter kölcsönhatása hordozós Rh katalizátorokkal.....	61
6.4 Következtetések.....	67
7. Kiszénatomszámú szénhidrogének adszorpciója Mo ₂ C/SiO ₂ katalizátoron.....	68
7.1 Bevezetés.....	68
7.2 Eredmények.....	70
7.2.1 Etilén adszorpció.....	70
7.2.2 Propilén és propán adszorpció.....	73
7.3 Diszkusszió.....	74
7.3.1 Etilén adszorpció.....	75
7.3.2 Propilén és propán adszorpció.....	77
7.4 Következtetések.....	79

8. Metil-klorid kölcsönhatása Mo₂C tartalmú katalizátorokkal.....	80
8.1 Bevezetés	80
8.2 Eredmények.....	80
8.3 Diskusszió.....	83
8.4 Következtetések.....	87
9. Összefoglalás.....	89
10. Summary	92
11. Publikációs lista.....	95
12. Irodalomjegyzék:	98

Jelölések

Az infravörös elnyelési sávok intenzitásai:

ne	nagyon erős
e	erős
k	közepes
gy	gyenge
ngy	nagyon gyenge
v	váll

Mérési módszerek:

FTIR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
TPD	hőmérséklet-programozott deszorpció
TPR	hőmérséklet-programozott redukció
RAIRS	reflexiós-abszorpciós infravörös spektroszkópia
XPS	röntgen fotoelektron-spektroszkópia
UPS	ultraibolya fotoelektron-spektroszkópia
LEED	kisenergiájú elektron-diffrakció
SIMS	szekunder ion tömegspektroszkópia
NEXAFS	abszorpciós küszöb fotoelektron-spektroszkópia
HREELS	nagyfelbontású elektron energiaveszteségi spektroszkópia

Egyéb:

UHV	ultranagy vákuum
-----	------------------

1. Bevezető

A katalízis kezdetei¹ Berzelius, Faraday, Davy, Döbereiner, Dulong, Thénard, Phillips, Ostwald, Henry, Wilhelmy, és Kuhlmann nevéhez fűződnek. Felfedezéseik platina felületen végbemenő oxidációs reakciókra, észterek hidrolízisére, etilén alkoholból történő előállítására vonatkoztak, míg az első szabadalom 1831-ből kénsav előállításra. Azóta a heterogén katalízis jelentősége folyamatosan nő, évtizedről évtizedre, kitágítva a kémia kutatási területeit, újabb és újabb költségkímélő eljárásokat eredményezve a vegyipar számára is.

Sokáig a reakciókban szerepet játszó, a katalizátor felületén található adszorpciós formák - a reakció köztitermékei - sajátosságait csak közvetett módon ismerhettük meg, a teljes reakció kinetikája, vagy izotópcserés vizsgálatok alapján. Az infravörös tartományban végzett vibrációs spektroszkópia szolgáltatja az első közvetlen bizonyítékokat az adszorbeált formák szerkezetével kapcsolatban, és a későbbiekben igen hatékony felületvizsgálati módszerré fejlődött, ma is a felületi formák kimutatásának leggyakrabban használt módszere. Kezdetei a negyvenes, ötvenes évekre tehetőek.^{2,3} Nagy előrelépést jelentett a Fourier-transzformációs infravörös spektrométerek és a számítógépes adatfeldolgozás megjelenése.

A telítetlen szénhidrogének katalitikus átalakítása köztudottan nagy jelentőséggel bír. Emiatt adszorpciójukat különféle katalizátorfelületeken kiterjedten vizsgálták - az infravörös spektroszkópia segítségével is. A nehezebben aktiválható telített szénhidrogének adszorpciójának jellemzői kevésbé ismertek, ezért végeztünk méréseket az etán és hordozós Rh katalizátorok kölcsönhatásáról, amelyet infravörös spektroszkópiával eddig még nem vizsgáltak.

Intenzív kutatások folynak alternatív hajtóanyagok bevezetésének céljából. Ehhez a törekvéshez csatlakoztunk mi is, amikor a dimetil-éter adszorpcióját vizsgáltuk hordozós Pt-fém katalizátorokon.

Mind környezetvédelmi, mind pedig elméleti jelentősége miatt választottuk az etil-jodid és különböző oxidok, illetve Rh tartalmú katalizátorok kölcsönhatásának tanulmányozását.

A platina-fémek sok reakciót nagyon jól katalizálnak, azonban meglehetősen drágák. A Mo_2C jónéhány esetben helyettesítheti őket, időnként még jobb katalitikus aktivitást és új reakcióutakat is eredményezve. Ez motiválta a molibdén-karbidos vizsgálatainkat.

A munkámban bemutatott mérések nagy többsége Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával készült, ezek saját méréseim. Az érintett témák teljesebb bemutatásának érdekében a publikációs listában szereplő cikkek társszerzőinek néhány eredményét is bemutatom.

2. Adszorbeált formák infravörös spektroszkópiája

A felületen megkötődő molekula rotációs mozgása - az esetek többségében - gátolt, így a spektrumban a rotációs sávok (P,R ágak) nem jelennek meg. A felülettel való kölcsönhatás eredményeként, még ha a molekula nem is szenved disszociációt, a benne lévő kötések általában meggyengülnek, amelyek a sávok kisebb hullámszámok felé való eltolódását eredményezik a szabad állapotú molekulához viszonyítva. Ez az eltolódás esetenként több száz cm^{-1} is lehet, emiatt az azonosításokat nagyon körültekintően kell végezni. Az eltolódás mértékéből sokszor a felülettel való kölcsönhatás erősségére következtethetünk. Szintén a felülettel való kölcsönhatás eredményeképpen a molekula deformálódhat, ami szimmetriája megváltozásához, általában csökkenéséhez vezethet. Ennek következtében egyes sávok felhasadhatnak, vagy pedig szabad állapotban nem infraaktív módusok is infraaktívvá válhatnak.

Az infravörös spektroszkópiában teljesül a következő kiválasztási szabály: egy alaprezgés akkor infraaktív, ha az adott normálrezgés során a molekula dipólusmomentuma változik. Ennek szükséges feltétele a csoportelmélet nyelvén, hogy az adott normál módus a molekula szimmetriaműveleteivel szemben úgy transzformálódjon, mint a dipólusmomentum valamelyik komponense. Amennyiben ez nem teljesül, akkor a szimmetria eleve kizárja, hogy az adott normálrezgés közben a dipólusmomentum változzon. Amikor felületen adszorbeált formát tárgyalunk, akkor a felületet is a rendszer részének kell tekintenünk, s így kell meghatároznunk a szimmetriát. Pl. a felületet egy síknak képzelve az etilén molekula szabad állapotban D_{2h} szimmetriája az adszorpció következtében legalábbis C_{2v} -re csökken. Ha figyelembe vesszük, hogy a felület is különálló atomokból áll, illetve azt, hogy ezeknek második, harmadik, stb. rétegei is vannak, valamint azt, hogy a molekula milyen geometria szerint kötődik a felülethez, akkor ez a szimmetria még tovább csökkenhet C_s -re vagy C_1 -re. Hasonlóan a molekula esetleges deformációja is okozhatja a szimmetria további csökkenését.

Amennyiben a kölcsönhatás gyenge, a rezgési módusok az adszorpció következtében csak kicsit változnak.

A kiválasztási szabály alkalmazásához figyelembe kell vennünk, hogy fémfelület közelében a dipólsugárzásban az elektromos térerősségnek a csak a felületre merőleges komponense marad meg, továbbá, hogy a felületen lévő dipólusmomentum (a molekula) a fém nagyfokú polarizálhatósága miatt a fémben ún. tükör-dipólt indukál, s így az eredő dipólusmomentum a felületre merőleges lesz, a felülettel párhuzamos komponens a tükördipól kikompensálja. Emiatt csak az az alaprezgés infraaktív, amelyikben a dipólusmomentum változásnak van a felületre merőleges komponense. Ez az úgynevezett *felületi kiválasztási szabály*. A dipólusmomentum felületre merőleges komponense biztosan teljesen szimmetrikus a rendszer szimmetriacsoportjára nézve. Így azt mondhatjuk, hogy csak a teljesen szimmetrikus alaprezgések lehetnek infraaktívak.

A felharmonikusok és kombinációs rezgések infraaktivitásának eldöntésénél a szabad molekulához hasonlóan felületeken is a magasabban gerjesztett vibrációs hullámfüggvény szimmetriáját kell megvizsgálni a felületi szimmetriacsoport ismeretében.

A felületi kiválasztási szabály 2 nm-nél kisebb fémkristallitok esetében sérülhet, mert ezek már nem mutatják maradéktalanul a fémekre jellemző nagy polarizálhatóságot.⁴

3. Kísérleti körülmények

Az IR vizsgálatokhoz használt berendezés egy fém és üveg részekből épült vákuumrendszerből állt, amelyben vákuumot turbomolekuláris pumpával állítottunk elő. Rutinszerűen $p \leq 5 \cdot 10^{-6}$ Torr (1 Torr=133 Pa) nyomást tudtunk elérni. Az infracella kb. 10 cm hosszúságú volt, CaF₂ ablakkal volt ellátva.

A minta hűtését egy folyékony nitrogénnel hűthető réztömb biztosította. Az előkezelésekhez, illetve a $T > 300$ K tartományban végzett mérésekhez a mintát egy, a cella fölött elhelyezkedő kályhába kellett felhúzni. Emiatt a 300 K-nél magasabb hőmérsékleteken végzett méréseknél a spektrumokat nem *in situ* vettük fel, hanem megvárva, hogy a minta a cellába leengedve (mintegy 10 perc alatt) 300 K-re hűljön.

A mérésekhez egy Bio-Rad FTS 155 Fourier-transzformációs infravörös spektrométert használtunk. A spektrumfelvételek számát a minta átlátszóságának függvényében változtattuk 32 és kb. 256 között. A felbontóképesség 4 cm⁻¹ volt. Egyes méréseknél a cellateret és a spektrométert száraz, szén-dioxid-mentes levegővel öblítettük.

Méréseinkben transzmissziós IR spektroszkópiát alkalmaztunk, amelyben a mintán *áthaladó* IR fényt analizáljuk, szemben a *reflexiós* infravörös technikákkal, amikor a mintáról visszavert IR sugárzást mérik. Az általunk kapott spektrumok tartalmazzák az adszorbens és az adszorbeátum, valamint az esetleg jelenlévő gáz elnyeléseit is. A mérések elején ezért külön felvettük az adszorbens IR spektrumát abszorbancia egységekben ("alapspektrum"). Az adszorpció után (abszorbancia egységekben) felvett spektrumból kivonva az alapspektrumot, és gázfázis jelenléte esetén a gázspektrumot is, csak az adszorbeátumra jellemző spektrumot kapunk. *Ahol mást nem mondunk, mindenütt ilyen különbségi spektrumokat közlünk.*

A méréseinkben következő oxid hordozókat alkalmaztuk: SiO₂ (Cab-O-Sil, 200 m²/g), γ -Al₂O₃ (Degussa P110 C1, 100 m²/g), MgO (DAB 6, 170 m²/g), TiO₂ (Degussa P25, 150 m²/g, ez 70% anatáz és 30% rutil összetételű).

A HZSM-5 előállításához NaZSM-5-ből indultunk ki (Si/Al=55), amelyen 5-ször hajtottunk végre ioncserét ammónium-nitrát vizes oldatával (1N) 333 K-en, majd a kapott anyagot 873 K-en hevítettük 5 órán át.

A platina-fém katalizátorok a hordozók oldott fémvegyületekkel történt impregnálásával készültek. Ehhez a következő fémsókat használtuk: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 , $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ és $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Az impregnált porokat 383 K-en szárítottuk.

Az IR mérésekhez a katalizátoranyagból 3 cm²-es önhordó pasztillákat préseltünk, amelyhez a felhasznált anyag mennyisége a HZSM-5 hordozó használatakor 40 mg volt, míg a többi esetben 30 mg.

A hordozós Mo₂C katalizátorokat hordozós MoO₃-ből állítottuk elő, ezért először a hordozókat ammónium-heptamolibdát bázikus oldatával impregnáltuk. A szuszpenziót 373 K-en szárítottuk, majd 873 K-en kiégettük 5 órán át. A karbidizálás a fent leírt vákuumrendszerben történt, ehhez először a mintát 100 Torr O₂-ben 973 K-en oxidáltuk 30 percig. Ezután Lee és társai⁵ módszerét követtük, melynek lényege a következő: a mintát 1:4 arányú metán-hidrogén áramban (300 ml/min) fűtöttük fel 773 K-ről 1023 K-re 3 K/min fűtési sebességgel, majd 3 h-ig 1023 K-en a metán-hidrogén áramban tartottuk. Mivel a Mo₂C mindig tartalmaz felületi szenet is, ezért ezután a mintát 873 K-en H₂-ben redukáltuk, hogy ezeket a széntartalmú formákat eltávolítsuk.

Az alábbi táblázatban feltüntettük a használt gázok és folyadékok tisztaságát:

CH ₃ Cl	Linde	99,8%	C ₂ H ₄	Linde	99,95%	CO ₂	Linde	99,995%
CH ₄	Messer Griesheim	99,995%	C ₂ H ₆	Linde	99,95%	H ₂	Linde	99,999%
CH ₃ OCH ₃	Aldrich	99,9%	C ₃ H ₆	Linde	99,95%	O ₂	Linde	99,995%
C ₂ H ₅ I	Fluka	99,5%	C ₃ H ₈	Linde	99,95%			
C ₂ H ₅ OH	Reanal	99,8%	CO	Linde	99,95%			

Az etil-jodidot és az etanolt szívatás melletti többszöri kifagyasztással és olvasztással tisztítottuk tovább.

4. Az etán, valamint az etán + szén-dioxid gázkeverék és hordozós Rh katalizátorok kölcsönhatásának FT-IR vizsgálata

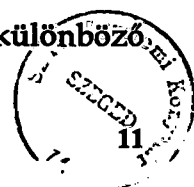
4.1 Irodalmi előzmények

4.1.1 Az etilén adszorpciója

Az etán fémfelületeken történő adszorpciójának megértése, értelmezése szempontjából nagyon hasznosak az etilén adszorpció vizsgálatából származó eredmények, ezért először röviden ezt a területet foglaljuk össze. Az etilén adszorpciójának átmenetifémeken végzett vibrációs spektroszkópai vizsgálatairól alapos tájékoztatást ad N. Sheppard és C. De La Cruz összefoglaló cikke.⁶ A mi szempontunkból elsősorban a Pt fémeken (s ezen belül a Rh-on) való viselkedése a legfontosabb, ezért ezt részletezzük, kezdve az egykristályokon végzett mérésekkel.

Az etilén adszorpcióját a Rh-on részletekbe menően vizsgálták UHV körülmények között. E mérések főleg a Rh(111) illetve a Rh(100) felületeken történtek, a 90 K-800 K hőmérséklettartományban. Azt találták, hogy 90 K és 200 K között az etilén molekulárisan adszorbeálódik mindkét felületen⁷. A kölcsönhatást a Dewar-Chatt-Duncanson modellel írhatjuk le⁸. Eszerint az etilénben a C atomok közötti kötő π pályák kombinálódnak a fém szubsztrát betöltetlen pályáival, illetve a fém betöltött pályái is kombinálódnak az etilén betöltetlen π^* lazító pályával ("back-donáció"). Mindkét fajta kölcsönhatás növeli az etilén adszorpció hőjét illetve csökkenti a C-C kötés erősségét.

A hibridizáció fogalmát felhasználva azt mondhatjuk, hogy az etilén molekulában az adszorpció hatására a szén atomok az sp^2 állapotból az sp^3 állapot felé tolódnak el. Más szavakkal az adszorbeált etilén molekulákban a C-C kötés rendje csökken. A kölcsönhatás mértéke fémtől és a felület orientációjától függően más és más. Bent és társai⁷ az adszorbeált C_2D_4 $\nu(CC)$ rezgési frekvenciája alapján megadtak egy becslést a különböző



fémgykristály felületeken adszorbeált etilénben kialakuló szén-szén kötésrendre vonatkozóan.

Azokban az esetekben, amikor a kölcsönhatás gyenge, a CC kötés rendje is lényegesen nagyobb egynél. Ekkor π -etilénről beszélünk. (Bent és társai becslése alapján ezeknél a kötésrend 1,6 vagy annál nagyobb.) Ide tartoznak a Cu(100), Cu(111), a Pd(111), Pd(110), Pd(100) felületek, és nagyon valószínű, hogy az Ag és az Au is. Ezeknek a fémeknek közös vonása, hogy telített d pályájuk van. A telített d pálya kiemelkedő stabilitása a feltételezések szerint gátolja, hogy a fém elektront adjon vissza az etilén molekula π^* lazító pályájára, amely pedig szükséges lenne a C atomok rehibridizációjához.

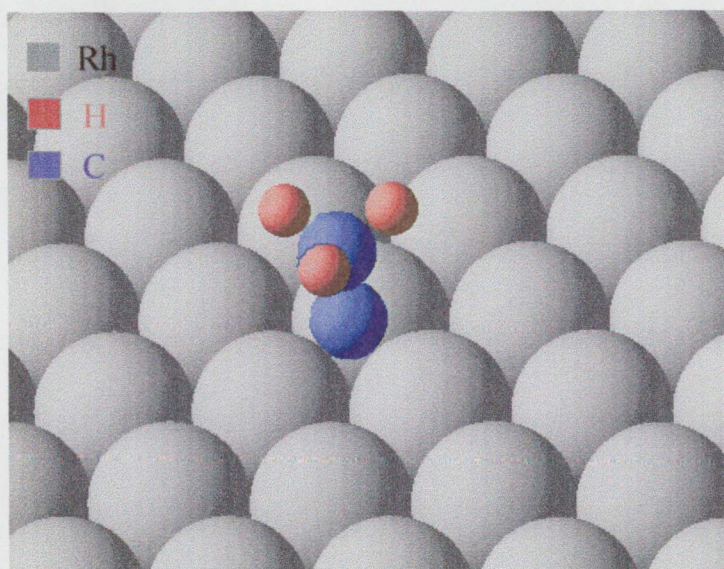
A Ni, Pt, Ru esetében a rehibridizáció lényegesen nagyobb, a CC kötés rendje közel egy, és a szén atomok a fémmel kvázi szigma jellegű kötésekkel alakítanak ki, így az ilyen formában molekulárisan adszorbeálódó etilént di- σ etilénnek hívjuk.

A Fe(111), Rh(111) és valamennyire a Rh(100) felületen az adszorbeált etilénre jellemző vibrációs sávok, s következésképpen a CC kötés rendje is átmenetet képeznek a π és a tiszta di- σ forma között, így esetenként ezekkel kapcsolatban ($\pi\sigma$) etilénről beszélnek.

Egy adott fém különböző orientációjú felületei is különbözőképpen viselkedhetnek. Pl. a nyitottabb Pt(210), Pt(110) (1x1) és Pt(110) (2x1) felületeken π és a di- σ etilén is jelen van⁹. Ez azért fontos eredmény, mert hordozós katalizátorokon a π etilén gyakran meglehetősen stabilisnak bizonyul, még szobahőmérsékleten is jelen van az etilidinnel együtt, amely a feltételezések szerint a di- σ (ill. ($\pi\sigma$)) etilénből alakul ki.

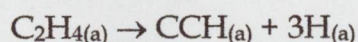
A hőmérséklettől is függ, hogy milyen a molekuláris etilén és a fém közötti kötés. Pt(111) felületen kimutatták, hogy 50 K alatt a π forma stabilis a felületen, amely azonban 50 K-en di- σ etiléné alakul.¹⁰

A Rh-on a hőmérséklet emelkedésével átalakulás történik a felületen. Körülbelül 220 K-en a Rh(111) esetében az etilén részben deszorbeálódik, részben pedig dehidrogéneződik etilidinné ($CCH_{3(a)}$)¹¹. Az etilidin fragment két szénatomja a felületre merőlegesen helyezkedik el, úgy, hogy a CH_3 csoport van távolabb a fémtől, a másik C atom pedig egy hármasszimmetriájú hcp üregbe ül bele az (111) felületen (1. ábra).^{12,13}



1. ábra: Etilidin a Rh(111) felületen

A Rh(100) felület kevésbé tűnik optimálisnak az etilidin kialakulása szempontjából, hiszen nincsenek rajta hármasszimmetriájú helyek, ahová az etilidin kötődhetne. (Megjegyezzük, hogy léteznek olyan organometallikus vegyületek, amelyekben az etilidin egyszeres, kétszeres illetve négyszeres szimmetriájú helyekhez kötődik.) A mérések azt mutatják¹⁴, hogy 0,5-nél kisebb etilén borítottságok esetén a Rh(100) felületen 200 K és 300 K között a



dehidrogéneződési reakció játszódik le, míg 0,5-nél nagyobb etilén borítottság esetén a $\text{CCH}_{(a)}$ mellett $\text{CCH}_3(a)$ is képződik a felületen.

Az etilidin képződése a legtöbb Pt-fém (111) felületén megfigyelhető, fémtől függően más-más hőmérsékleten.

A Rh(111) illetve Rh(100) felületeken az etilidin mintegy 400 K-ig stabilis, e fölött további dehidrogéneződés figyelhető meg. Levis és társai¹⁵ XPS és TPD mérésekkel kimutatták, hogy a Rh(111) felületen adszorbeált etilénből szobahőmérsékleten kialakuló etilidin 420K-en etinillé ($\text{CCH}_{(a)}$) alakul, majd 450 K és 700 K között fokozatosan vagy tovább dehidrogéneződik CC kötés hasadás nélkül $\text{C}_{2(a)}$ -vá, vagy CC kötés hasadás eredményeképpen először $\text{CH}_{(a)}$ és $\text{C}_{(a)}$ képződik a felületen, majd a $\text{CH}_{(a)}$ csoportokból is

felületi atomos (karbid jellegű) szén lesz. 700 K és 800 K között - valószínűleg szigetes elrendezésű - grafit alakul ki a felületen. Slavin és társai¹⁴ Rh(100) felületen HREELS, LEED és TPD vizsgálatok alapján arra következtettek, hogy a szobahőmérsékleten, kis borítottságoknál kialakuló $CCH_{(a)}$ 400 K körül tovább dehidrogéneződik felületi széné. Nagyobb borítottságoknál 300 K-en a felületen az etilénből etilidin is kialakul. A hőmérséklet emelkedésével 380 K körül ez feltételezésük szerint $CCH_{2(a)}$ csoportokká, majd 500 K körül $CCH_{(a)}$ -vá és/vagy $CH_{(a)}$ -vá alakul. Valószínűleg végbemegy a szénhidrogénfragmentek polimerizációja is, így a CCH csoportok valójában nagyobb szénatomszámú, erősen dehidrogénezett C_xH_y formákat jelentenek.

A legtöbb Pt fémen ill. átmenetifémen kimutatták ezt a "CCH" csoportot a teljes dehidrogéneződés előtt, s jónéhányan feltételezték azt is, hogy ez valamilyen polimerizált formát jelent, egy közbenső állapotot a grafit jellegű szén kialakulásában, ami a ródiumon kb. 700 K-800 K-en következik be. Már ebben a közbenső állapotban lehetnek aromás elektronszerkezetű formák is a felületen.

A hordozós katalizátorokon végzett etilén adszorpciós vizsgálatokról is jó összefoglalást találunk Sheppard és DeLa Cruz fentebb idézett művében.⁶ Számos szerző vizsgálta a hordozós Rh katalizátorokat is^{16,18,19,20}.

A hordozós Pt fém katalizátorokon végzett mérések közös jellegzetessége, hogy többféle felületi forma egymással párhuzamosan jelen van a felületen. Az egykristályokon végzett mérésekhez viszonyítva különösen jellegzetes a π -etilén nagy stabilitása (egészen szobahőmérsékletig jól kimutatható a Pt, Rh, Pd és a Cu, Ag, Au hordozós katalizátorokon^{6,17,18,19}). A Pt-fém egykristályok (111) felületén (a Pd-től eltekintve) nem mutattak ki π -etilént etilén adszorpciójában a 200 K-300 K hőmérséklettartományban, azonban megtalálták a Pt, Pd, Ni nyitottabb felületein⁶. Valószínű tehát, hogy hordozós platina-fém katalizátorokon is a π etilén a nyitottabb részeken stabilis.

A mérések jó részénél etilidin is megfigyelhető, már mintegy 190 K-től a hordozós Pt katalizátorok felületén^{20,21}, és valószínűleg több-kevesebb eltéréssel a többi Pt fémen is ezen a hőmérsékleten jelenik meg. Az etilidin kialakulása hordozós katalizátorokon is szobahőmérsékleten lesz teljes, amellyel párhuzamosan a π -etilén mennyisége a felületen

nem, vagy csak alig csökken. Emiatt feltételezik, hogy az etilidin nem a π -etilénből alakul ki.

Paul és munkatársai²² $\text{H}_2^{13}\text{C}=\text{CH}_2$ adszorpciójával Pt/ Al_2O_3 -on vibrációs csatolást mutattak ki szomszédos etilidin fragmentek szimmetrikus deformációs rezgései között, ami azt bizonyítja, hogy az etilidin spécieszek szomszédos helyeken vannak, nem pedig elszigetelten. Véleményük szerint - figyelembe véve, hogy az etilidin előnyben részesíti a hármas szimmetriájú kötődési helyeket, - az etilidin elsősorban fémkristallitok kiterjedtebb (111) felületein képződik, kisebb-nagyobb szigetekben.

A hordozós Pt katalizátorokon végzett mérések^{17,20,21} tanúsága szerint az etilidin a di- σ etilénből alakul ki, ugyanis annak mennyisége az etilidin kialakulásával csökken. A többi Pt-fém esetében hordozós katalizátorokon di- σ etilént nem sikerült kimutatni, de feltételezik, hogy az etilidin kialakulása ezeken is e formán keresztül történik.

Az egykristályokkal ellentétben hordozós platina-fém katalizátorokon az etilén adszorpciót a szobahőmérséklet feletti tartományban infravörös spektroszkópiával nem vizsgálták.

4.1.2 Alkánok adszorpciója

Az alkánok heterogén katalízisben elfoglalt fontos szerepe miatt az átmenetifémekkel való kölcsönhatásuk vizsgálata is nagy jelentőségű. A bennük lévő C-H illetve C-C kötések stabilitása miatt az alkánok disszociatív kemisorpciója rendszerint aktivált folyamat. Ezenkívül az alkánok rendszerint a zárt orientációjú felületekkel csupán gyenge kölcsönhatásba lépnek, ezért UHV körülmények között a reverzibilis adszorpció a kedvezményezett a felületi reakciókkal szemben. Aktiválásuk mechanizmusának megismeréséhez általában nagy gáznyomásokat alkalmaznak, vagy nagy kinetikus energiájú molekulákkal bombázzák a felületet.

Vannak felületek, amelyeken a disszociációhoz szükséges energia nem olyan nagy a deszorpció energiához képest, így alacsony hőmérsékleten is nagy valószínűséggel végbemegy az alkánok disszociatív kemisorpciója. Ultranagy vákuum körülmények között kimutatták, hogy az etán illetve nagyobb szénatomszámú alkánok már 130 K-en disszociálnak az Ir(110)-(1x2) felületen²³. Érdekes, hogy a zárt Ir(111) felület teljesen

inaktívnak bizonyult ebből a szempontból²⁴. Hasonló viselkedést tapasztaltak Pt esetében is. Itt ugyan a kisebb alkánok nem disszociatíven, csak gyenge molekuláris kötődéssel kapcsolódnak a Pt(110)-(1x2) felülethez, azonban a n-bután és a hosszabb normál alkánok disszociálnak rajta²⁵. A zárt Pt(111) felület azonban teljesen inert volt itt is²⁶. Az átrendezett Ir és Pt felületek nagy aktivitását a koordinatív telítetlen fématomok nagy számával indokolták. A hordozós katalizátorok esetén ez a feltétel nyilván teljesül, így remélhetjük, hogy ezek már aktívak az etán, propán, stb. normál alkánok szobahőmérsékleten vagy az alatt történő aktiválásában.

Chesters és munkatársai 95 K-en vizsgálták az etán adszorpcióját RAIRS-al a Pt(111) felületen²⁷. Eredményeik szerint monoréteg borítottságig az etán asszociatíven, a felülettel párhuzamos helyzetben kötődik. Erre az szolgáltat bizonyítékul, hogy az etán forgástengelyére merőleges dipólmomentum-változással járó $\nu_a(\text{CH}_3)$ és $\delta_a(\text{CH}_3)$ E_u módusok voltak intenzívek a felületi kiválasztási szabállyal összhangban. Monoréteg borítottság fölött folyadék jellegű etán réteget azonosítottak, amelyben a molekulák rendezetlen orientációja miatt egyéb rezgési módusok is láthatóvá váltak. Ún. "lágy" CH nyújtási rezgést nem találtak.*

Ito és munkatársai²⁸ párologtatott palládium filmen szobahőmérsékleten adszorbeáltatott etán reflexiós abszorpciós IR spektrumában a CH nyújtási tartományban 2850 cm^{-1} és 2700 cm^{-1} -nél, a deformációs tartományban pedig 1400 cm^{-1} és 1200 cm^{-1} -nél kaptak sávokat. A 2700 cm^{-1} -es "lágy" CH nyújtási sáv (agosztikus) H-híd jellegű kölcsönhatásra utal. A 2850 cm^{-1} -es sávot valamilyen telített szénhidrogén formához rendelték. Hozzá kell tennünk, hogy e régi mérésben még diszperziós IR spektrofotométert használtak, amely rosszabb felbontást illetve jel/zaj viszonyt eredményezett, mint az újabb FTIR készülékek.

Míg a telítetlen szénhidrogének és a cikloparaffinek adszorpcióját hordozós katalizátorokon számos kutató vizsgálta az infravörös spektroszkópia módszerével, visszanyúlva egészen az ötvenes évekig, addig a normál alkánokról sokkal kevesebb ilyen

* Az irodalomban alkánok adszorpciójához egyes esetekben (pl. ciklohexán adszorpciójához Pt fémeken, etán adszorpciójához ZrO_2 -n, metán és etán adszorpciójához Al_2O_3 -on) szokatlanul alacsony frekvenciájú CH nyújtási rezgéseket észleltek, 2700 cm^{-1} - 2500 cm^{-1} körül. E sávokat a felülettel kölcsönhatásba lépő CH kötésekhez rendelik. A kölcsönhatás következtében a CH kötés meggyengül, a CH sáv lejjebb tolódik és kiszélesedik ("agostic CH bonds"), hasonlóan ahogyan a H-híd kölcsönhatás eredményeként az OH sávok lejjebb tolódnak és kiszélesednek.

eredmény látott napvilágot. Az első munka Eischens és Pliskin²⁹ nevéhez fűződik, akik megállapították, hogy az etán- és a hidrogénmentes Ni/SiO₂ katalizátor kölcsönhatásából szobahőmérsékleten ugyanazok az infravörös sávok adódnak, mint amikor a fenti katalizátorra etilént vezetünk. Amikor azonban a hidrogénmentesség feltétele nem teljesült, akkor csak nagyon kis sávokat mutattak ki.

Trautmann és munkatársai³⁰ az etán és Pd/Al₂O₃ katalizátor kölcsönhatásából 373 K-en semmilyen adszorbeált felületi formára utaló elnyelést nem találtak.

De La Cruz és Sheppard^{31,32} Pt/SiO₂ és etán kölcsönhatását vizsgálták, és azt találták, hogy az etán már 90 K-en részben di-σ etilénné alakul, majd kb. 130-190 K-től kezdve etilidin (CCH₃) keletkezik a felületen. Szobahőmérsékleten - méréseik szerint - már csaknem kizárólag az etilidin észlelhető. Szobahőmérséklet fölött, 500 K körül az etilidin bomlásából származó metán gázt detektáltak, ami C-C kötéshasadást bizonyít.

Tudomásunk szerint eddig senki nem vizsgálta az etán és hordozós Rh katalizátorok kölcsönhatását infravörös spektroszkópiával.

4.1.3 Szintézisgáz előállítása etán és szén-dioxid keverékéből

Olyan olcsó nyersanyagok hasznosításának vizsgálata, mint a metán és a szén-dioxid, jelentős fontossággal bír^{33,34}. A metán oxidatív dimerizációjának kiterjedt vizsgálata után^{33,34} a figyelem a metán nem oxidatív körülmények között nagyobb szénatomszámú termékekké történő átalakítása felé fordult. A hordozós Rh hatékony katalizátornak bizonyult a metán bontásában és a felületen keletkező széntartalmú formák telített és telítetlen szénhidrogénekké történő hidrogénezésében^{35,36,37}. Bár a Rh-hoz adott Cu promotálja a magasabb szénatomszámú szénhidrogének képződését³⁸, azonban ezek szelektivitása még így is kicsi. A HZSM-5-re vitt MoO₃ hatékonyabb katalizátornak bizonyult^{39,40}, ugyanis 973 K-en a metánt 7-10% konverzió mellett 70-80% szelektivitással benzollá alakítja^{41,42,43,44}.

A CH₄ és a CO₂ hasznosításának egy másik módja az egymással történő reakciójuk, amely szintézisgázt (CO + H₂) eredményez^{45,46}. A hordozós Ni katalizátorok aktívak ebben a folyamatban, azonban a szénlerakódás miatt bekövetkező deaktiválódásuk súlyos problémát jelent, amelynek elkerülésére számos próbálkozás történt^{45-47,48}. A hordozós Rh

katalizátorokon azonban szinte egyáltalán nem észleltek szénlerakódást, illetve aktivitásvesztést^{37,49,50}. A metán és a szén-dioxid reakciójának infravörös spektroszkópiai vizsgálata kimutatta, hogy hordozós Rh katalizátorokon az adszorbeált CO-ra jellemző sávok alacsonyabb hőmérsékleten megjelentek, mint metán jelenléte nélkül, csak szén-dioxidban^{37,55}.

Korábbi vizsgálatokból tudjuk, hogy a CO₂ a Rh(111) felülettel és a hordozós katalizátorokon található Rh krisztallitokkal eléggé gyenge kölcsönhatásba lép, disszociáció csak magas hőmérsékleten következik be^{51,52,53}. A CO képződését akkor észlelték alacsonyabb hőmérsékleten, ha a felületen bór szennyezés, vagy adszorbeált H fordult elő⁵¹⁻⁵³. Csoportunkban nemrég kimutatták, hogy az adszorbeált CH₃ csoportok is elősegítik a CO₂ disszociációját⁵⁴, így feltételezték, hogy a metánból képződő CH₃ csoportok és a CO₂ kölcsönhatása hozzájárul ahhoz, hogy a CO sávok alacsonyabb hőmérsékleten jelennek meg.

Mivel a földgáz kisebb mennyiségben etánt is tartalmazhat, csoportunk nemrégiben megvizsgálta, hogyan befolyásolja az etán jelenléte Rh/ZSM-5-ön a CH₄ és a CO₂ reakcióját⁵⁵. Azt tapasztalták, hogy az etán jelenléte a gázkeverékben a katalizátor gyors mérgeződését és a szénlerakódás növekedését okozta. Ezt a hatást kívántuk tanulmányozni, s ezért vizsgáltuk a Rh/ZSM-5 kölcsönhatását az etánnal és a szén-dioxiddal⁵⁶. Meglehetősen kevés mű van az irodalomban, amelyik az etán és a szén-dioxid reakcióját tárgyalja^{57,58}. Ezek a munkák az etán oxidatív dehidrogénezésével illetve aromatiszációjával foglalkoztak, ahol a CO₂ oxidálószer volt. Többet vizsgálták viszont az etán vízgőzzel való átalakítását Ni katalizátorokon^{59,60}.

4.2 Eredmények

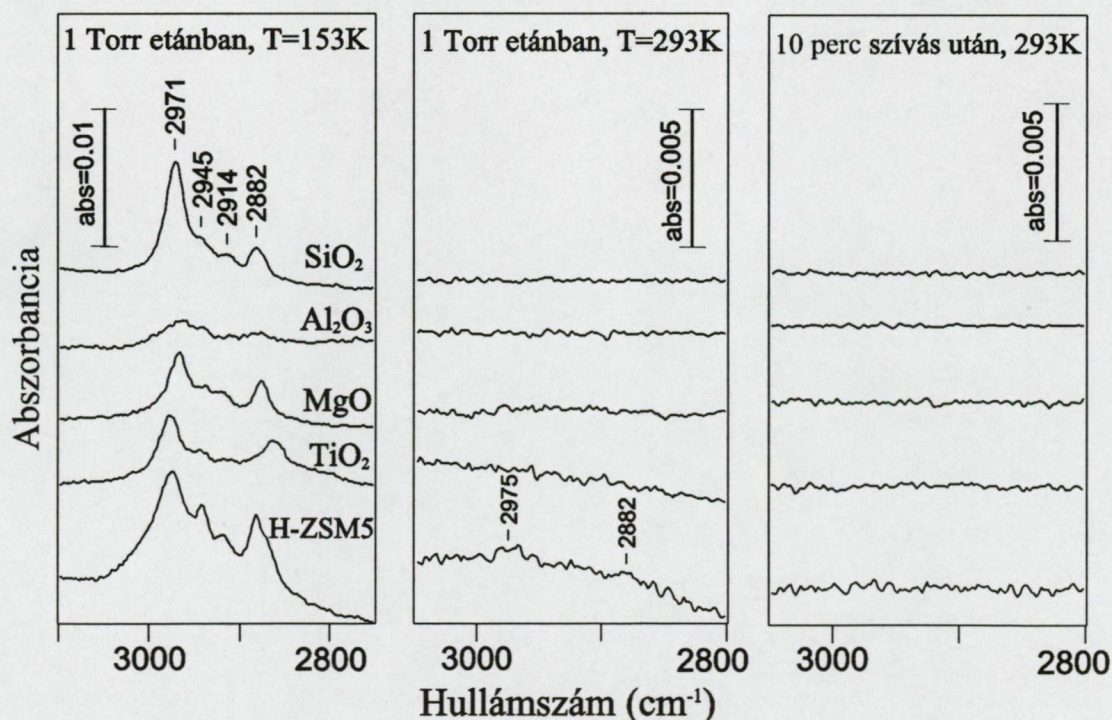
Méréseinkben előkezelésként 30 perc 573 K-es oxidációt (100 Torr O₂-ben), majd 60 perc 773 K-es redukciót (100 Torr H₂-ben) alkalmaztunk. Ezután 30 perc szívatást végeztünk 773 K-en, majd a mintát a kívánt hőmérsékletre hűtöttük.

4.2.1 Vizsgálatok etánnal

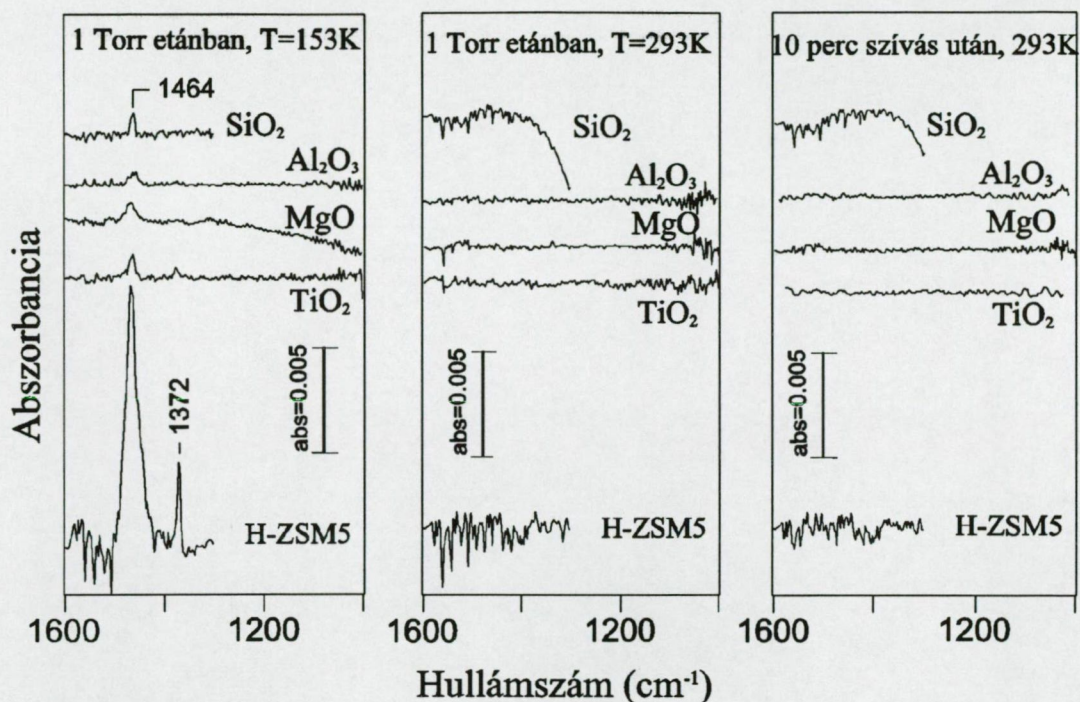
A hordozós Rh katalizátorok és az etán kölcsönhatásának vizsgálatában elengedhetetlen, hogy először a hordozó oxidok és az etán kölcsönhatását tanulmányozzuk. Az alkalmazott hordozók SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO , TiO_2 és HZSM-5 voltak.

4.2.1.1 Az etán és a hordozó oxidok kölcsönhatása

A mérés során 1 Torr etánban fűtöttük fel a mintát 153 K-ről 293 K-re, majd a gázt kiszívtuk. Az egyes hordozók esetén kapott spektrumok a 2. és 3. ábrán láthatók. 153 K-en mindegyik hordozón jól látható sávokat kaptunk. A sávhelyek az egyes anyagokon csak kevéssé tértek el. A mintákat az etán gáz jelenlétében felfűtve e sávok intenzitása fokozatosan csökkent, 293 K-en már csak a HZSM-5-ön találtunk két gyenge sávot 2975 és 2882 cm^{-1} -nél. A 293 K-es szívatás hatására ezek a sávok is eltűntek.



2. ábra: Az etán és a hordozó oxidok kölcsönhatása alacsony hőmérsékleten - a CH_4 nyújtási tartomány. Felfűtés 1 Torr etánban 153K-293K-ig, majd 10 perc szívatás. Az alap és a gázspektrum kivonva



3. ábra: Az etán és a hordozó oxidok kölcsönhatása alacsony hőmérsékleten - a deformációs tartomány. Felfűtés 1 Torr etánban 153K-293K-ig, majd 10 perc szívás. Az alap és a gázspektrum kivonva

A 153 K-en kapott sávokat az 1. táblázatban gyűjtöttük össze. Mind a sávok termikus viselkedése, a szívattással szembeni kis stabilitása, mind pedig a sávhelyek arra mutatnak, hogy reverzibilisen kötődő molekuláris etánt észleltünk a felületen. A táblázatban összehasonlításként feltüntettük az etán gáz és ZrO_2 -n molekulárisan, a felülettel párhuzamosan kötődő etán sávjait, amelyek jól egyeznek az általunk kapottakkal.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	HZSM-5	ZrO ₂ -on adsz. C ₂ H ₆ ⁶²	C ₂ H ₆ gáz ⁶¹	Azonosítás ⁶²
jelen				munka			
2971	2964	2966	2978	2975	2974	2985	$\nu_a(\text{CH}_3)$
2945	2941	2939	2942	2942	2953	2969 ^a	$\nu_a(\text{CH}_3)$
2914	-	2920	2913	2918	2916	2954 ^a	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2882	2881	2876	2863	2881	2884	2896	$\nu_s(\text{CH}_3)$
1464	1462	1468	1462	1465	1464	1469	$\delta_a(\text{CH}_3)$
-	-	-	1377	1371	1340	1379	$\delta_s(\text{CH}_3)$

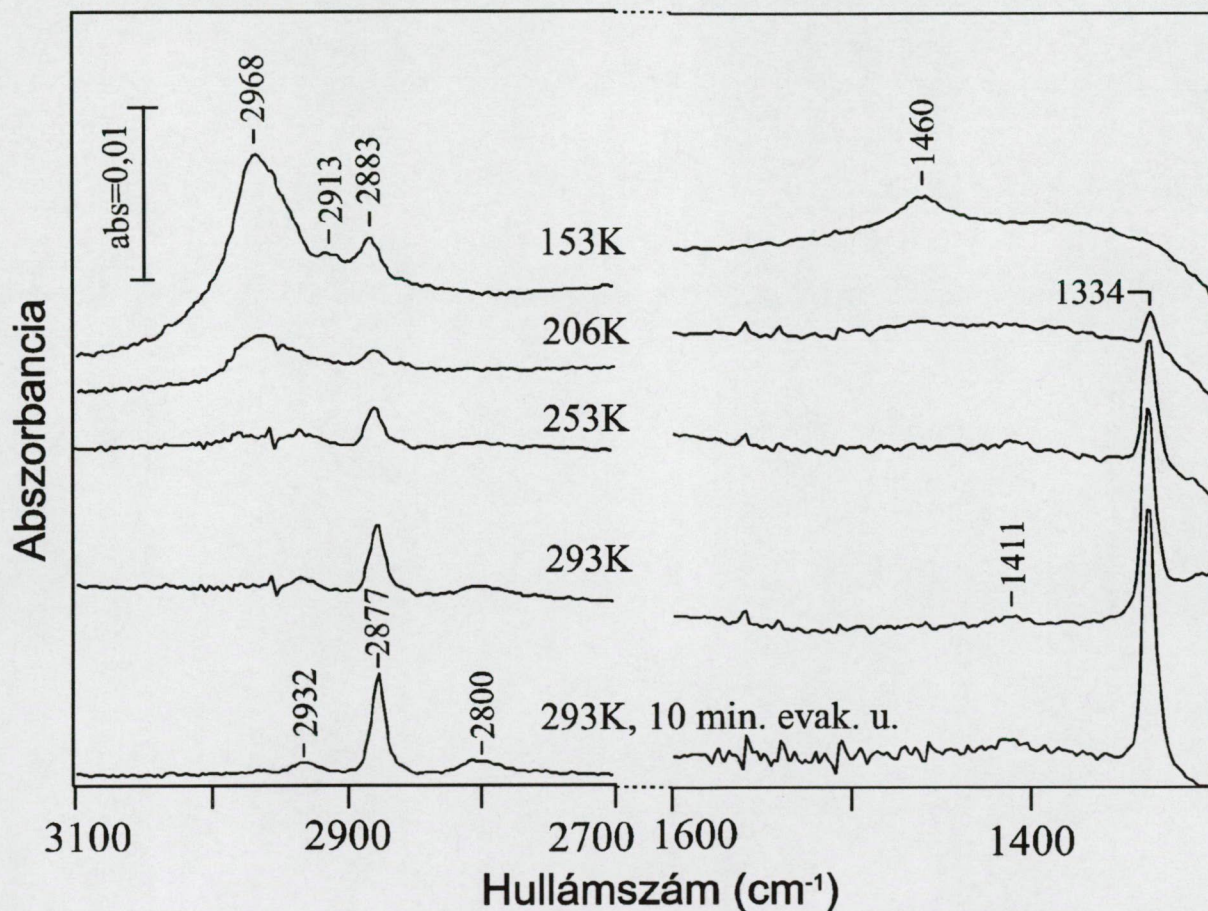
1. táblázat: A hordozókon molekulárisan adszorbeálódott etán vibrációs sávjai 153K-en (a: nem IR aktív)

Az adszorbeált etán mennyisége a hőmérséklet emelkedésével fokozatosan csökkent, majd a 293 K-es szívátás hatására teljesen eltűnt.

4.2.1.2 Rh katalizátorok és az etán kölcsönhatása

A Rh katalizátorok és az etán kölcsönhatásának vizsgálatához is először 1 Torr etán jelenlétében fűtöttük fel a mintákat 153 K-ről 293 K-re, majd a gázt kiszívtuk (10 perc). Először a Rh/SiO₂-n kapott eredményeket elemezzük, ugyanis itt kaptuk a legerősebb sávokat. A fémtartalom 5%(m/m) volt.

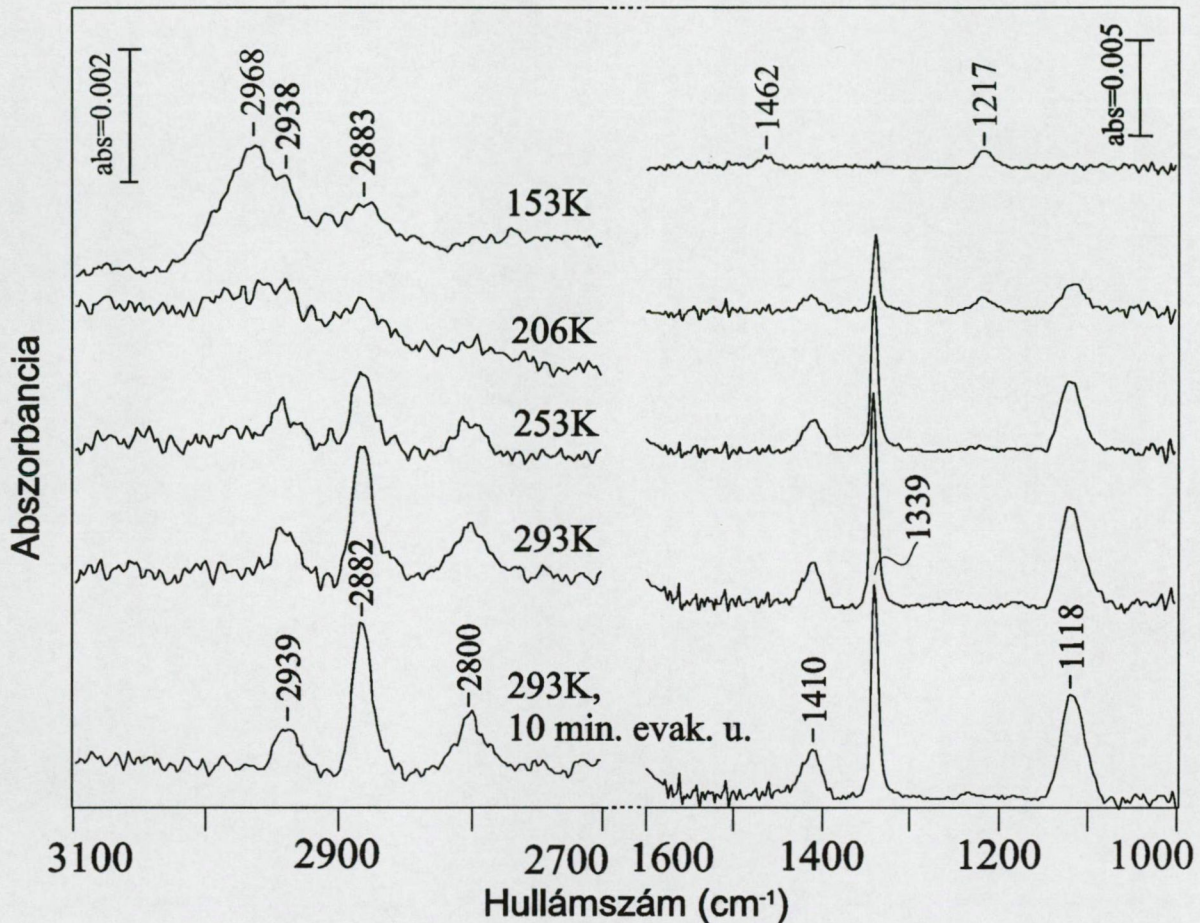
A kapott spektrumokat a hőmérséklet függvényében a 4. ábrán láthatjuk.



4. ábra: 5%Rh/SiO₂, felfűtés 1 Torr etánban 153K-293K -ig, majd 10 perc szívátás. Az alap és a gázspektrum kivonva.

153 K-en hasonló sávokat kaptunk, mint a tiszta SiO₂ esetében, amelyeket itt is a molekulárisan adszorbeált etánhoz rendelhetünk. A kapott sávok intenzitását valószínűleg nagyrészt a SiO₂-hoz kötődő etán adja, hiszen a SiO₂ felülete lényegesen

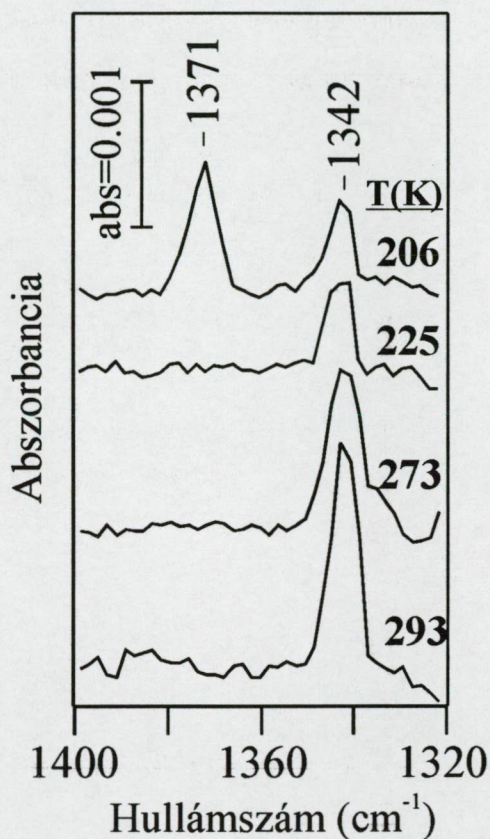
nagyobb, mint a Rh kristallitoké. A hőmérséklet emelésével e sávok intenzitása csökkent, és 206 K-től 1334 cm^{-1} -nél egy új sáv megjelenését tapasztaltuk. A hőmérséklet emelésével e sáv intenzitása egyre nagyobb lett, és fokozatosan egyéb sávok is megjelentek a spektrumon, amelyek a 293 K-es szívatással szemben is stabilisnak bizonyultak. E sávokat 2932, 2877, 2800, 1411 és 1334 cm^{-1} -nél találtuk. Látszik, hogy az etán és a Rh kölcsönhatásából mintegy 206 K-től kezdődően fokozatosan egy új, kemiszorbeált forma alakul ki.



5. ábra: 5%Rh/Al₂O₃, felfűtés 1 Torr etánban 153K-293K-ig, majd 10 perc szívatás. Az alap és a gázspektrum kivonva.

Ugyanezt a mérést elvégeztük 5% Rh/Al₂O₃ mintával is (5. ábra). Míg a SiO₂ hordozó alkalmazásakor az oxid saját elnyelése miatt az 1300 cm^{-1} alatti rész tanulmányozhatatlan volt, addig az Al₂O₃-nál 1000 cm^{-1} -ig fel tudtuk venni a spektrumot. Hasonló eredményeket kaptunk, mint a Rh/SiO₂ esetében, kis eltérésekkel. 153 K-en a

molekulárisan adszorbeálódott etán sávjai mellett találtunk egy gyenge sávot 1217 cm^{-1} -nél is, amely 253 K -ig volt stabil. A hőmérséklet emelésével a molekuláris etán sávjai egyre csökkentek. A deformációs tartományban 206 K -tól kezdődően egyre növekvő intenzitású új sávok kialakulását figyeltük meg 1410 , 1339 és 1118 cm^{-1} -nél. 206 K -en a CH tartományban még meglévő molekuláris etán sávok elfedhetik az egyéb formáktól eredő elnyeléseket, azonban 253 K -tól már jól kivehető új sávokat találunk 2939 , 2882 , 2800 cm^{-1} -nél. A CH nyújtási és a CH deformációs tartományban 293 K -en látható sávok intenzitása a 293 K -es szívatas hatására nem csökkent.



6. ábra: 2%Rh/HZSM-5, felfűtés 1 Torr etánban 153K-293K -ig. Az alap és a gázspektrum kivonva.

A 2% Rh/H-ZSM-5 esetében a hordozónak elég nagy a saját elnyelése a vizsgált tartományban, ezért a spektrumaink jóval zajosabbak voltak, különösen a CH tartományban. Ezen kívül a ZSM-5 - a SiO_2 -hoz hasonlóan - 1300 cm^{-1} alatt szinte teljesen átlátszatlan. Valószínűleg emiatt volt, hogy a Rh/HZSM-5 mintánkon az etánban való felfűtés során 153 K -tól - 293 K -ig, a molekuláris etán-sávok csökkenése mellett csak az 1342 cm^{-1} -es sáv megjelenését tapasztaltuk (206 K -tól), amely a legintenzívebb sáv volt a

Rh/SiO₂-on és a Rh/Al₂O₃-on előálló új sávok között (293 K-en a HZSM-5-ön is észleltünk egy nagyon gyenge 2881 cm⁻¹ -es sávot is). A kapott spektrumokat (a CH deformációs tartományt) a 6. ábrán láthatjuk. Az 1371 cm⁻¹ -es sáv molekulárisan kötött etántól származik (1. táblázat).

Azt mondhatjuk tehát, hogy mindhárom vizsgált hordozós Rh katalizátoron 153 K-en az etán molekulárisan adszorbeálódik, majd mintegy 200 K-től kezdve erősebb kölcsönhatásba lép a Rh-al, melynek eredményeképpen egy új forma alakul ki, melynek felületi koncentrációja a hőmérséklet emelkedésével 293 K-ig fokozatosan nő. A kapott sávok az etilén adszorpciójából jól ismert etilidin (CCH₃) sávjaival egyeznek meg, amelyek a Rh(111)-en körülbelül 200 K-től kezdve alakulnak ki^{11,63}. A sávok azonosítása a 2. táblázatban látható.

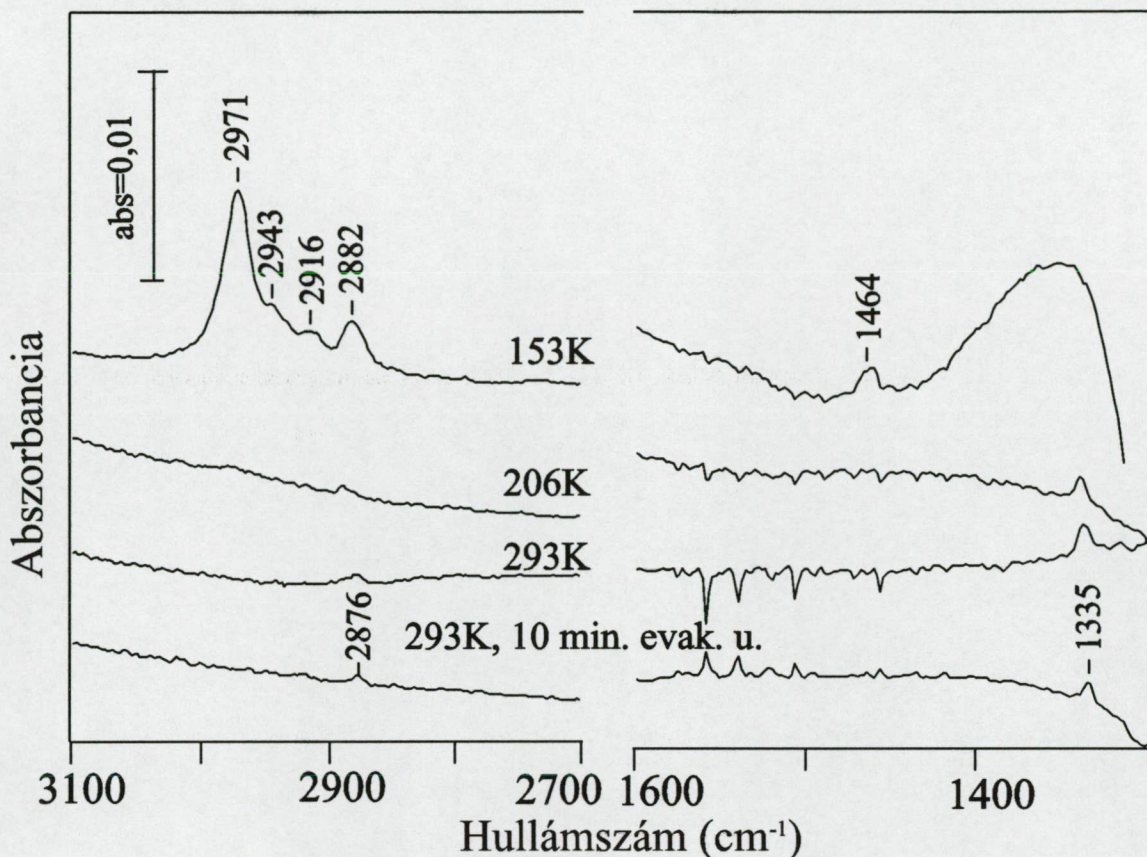
Rh/SiO ₂	Rh/Al ₂ O ₃	Rh/TiO ₂	Rh/MgO	Rh/ HZSM-5	Rh/Al ₂ O ₃	Pt/SiO ₂	Rh(111)	Azonosítás
jelen		munka			etilénből ¹⁶	etánból ³¹	etilénből ⁶³	
2932	2939	-	2933	-	2939	-	2920	v _a (CH ₃)
2877	2882	-	2880	2881	2885	2881	2880	v _s (CH ₃)
2800	2800	-	2804	-	2797	2795	-	2δ _a (CH ₃)
1411	1410	1403	1415	-	1408	-	1420	δ _a (CH ₃)
1334	1339	1340	1340	1342	1342	1348	1337	δ _s (CH ₃)
-	1118	1120	1114	-	1110	-	1121	v(CC)

2. táblázat: Az etilidin vibrációs sávjai 293K-en

A táblázatban feltüntettük az 5%Rh/TiO₂-on és az 5%Rh/MgO-on végzett méréseink eredményét is, amelyeket az előbb nem részleteztünk, mivel hasonló viselkedést kaptunk, mint a többi hordozó alkalmazása esetén. A táblázatban feltüntetett, etilidinre vonatkozó irodalmi adatokkal való egyezés nagyon jónak mondható.

A következő mérésben azt vizsgáltuk, hogy hidrogén jelenléte befolyásolja-e az etán etilidinné történő átalakulását. Az előzőekkel azonosan előkezelt 5%Rh/SiO₂ mintát 153 K-re hűtöttük, majd először 0,5 Torr hidrogént, majd 0,5 Torr etánt engedünk a

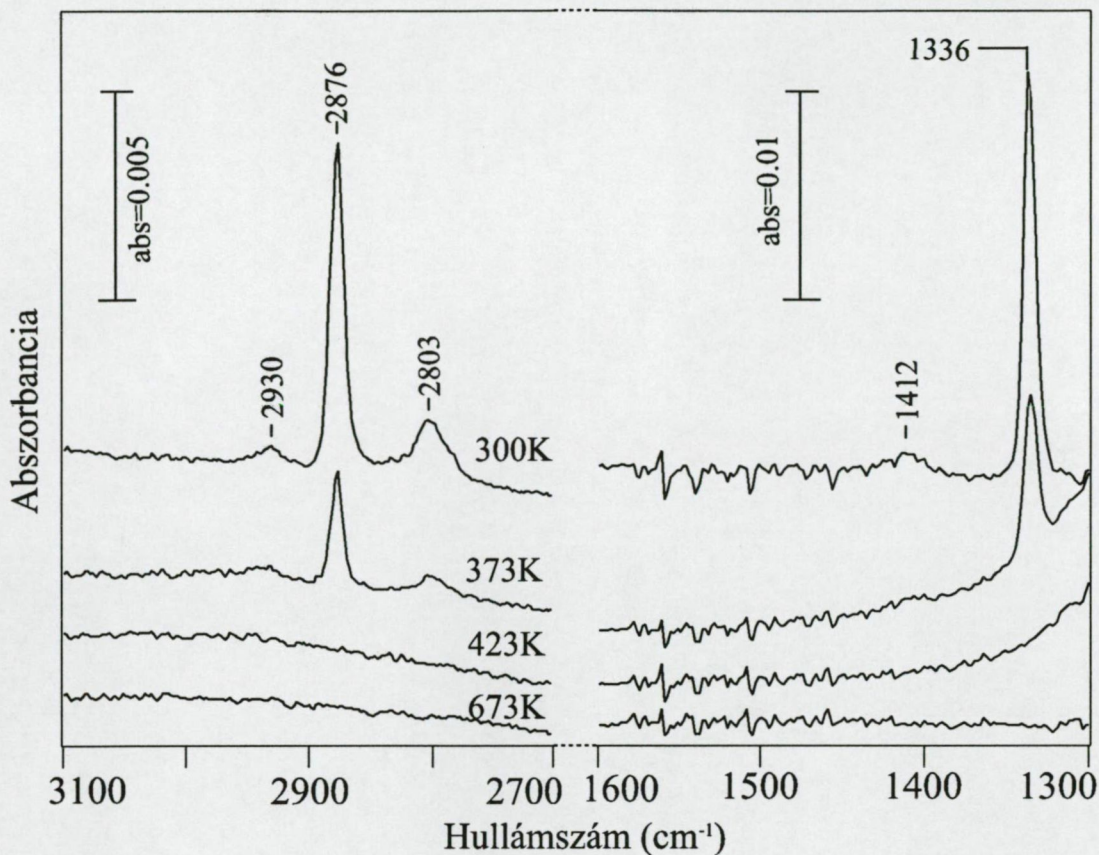
rendszerbe, majd ebben a keverékben fűtöttük fel a mintát 153 K -ről 293 K-re. A kapott spektrumokat a 7. ábrán láthatjuk.



7. ábra: 5%Rh/SiO₂, 0,5 Torr H₂ preadszorpciót (153K) követően 0,5 Torr etán adszorpció, majd felfűtés a C₂H₆ + H₂ keverékben 153K - 293K. Az alap és a gázspektrum kivonva.

153 K-en az adszorbeált etán ismert sávjait találtuk. Látható, hogy a felfűtés hatására csak nagyon kevés etilidin alakult ki a felületen. A mérés során nem kaptunk olyan sávot, amely a molekuláris etántól és az etilidintől különböző felületi forma jelenlétére utalna.

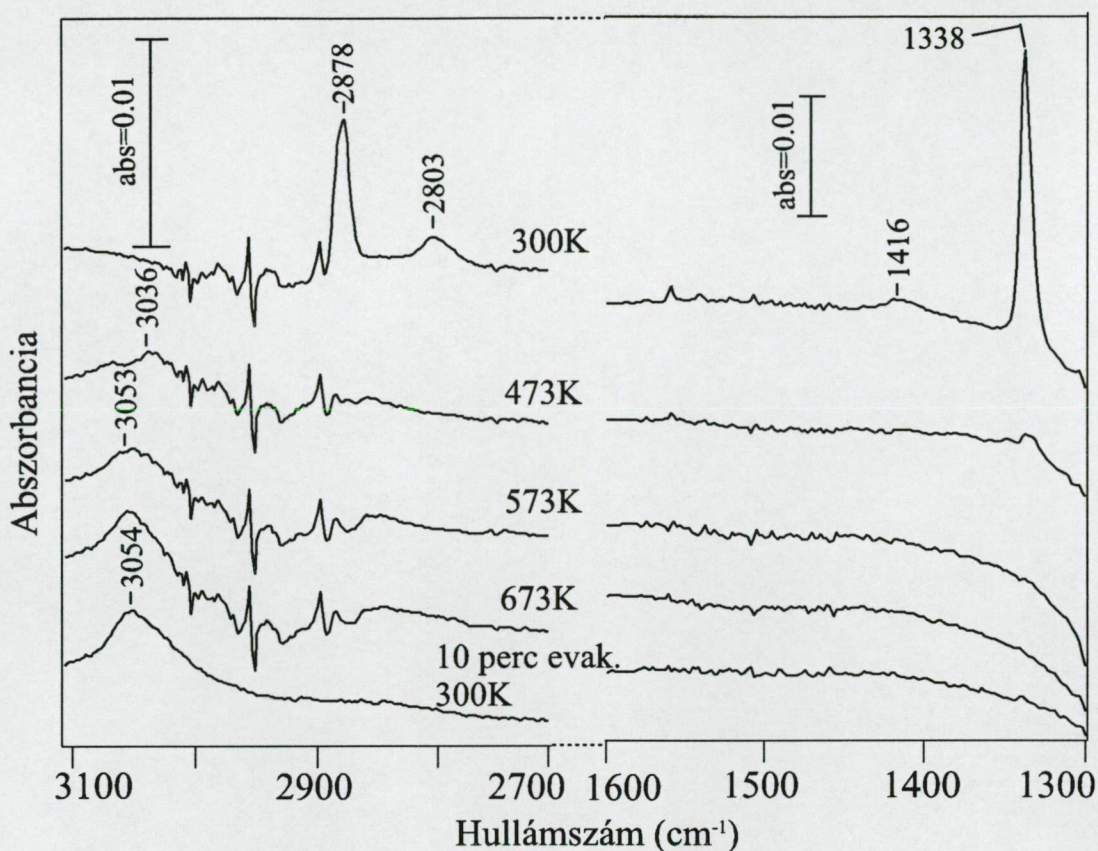
A szobahőmérséklet fölötti hőmérséklet-tartományban is vizsgáltuk az etán bomlását. Az alkalmazott előkezelés itt is ugyanaz volt, mint az alacsony hőmérsékletű vizsgálatoknál. Először az 5% Rh/SiO₂ mintát 300 K-en 10 Torr etánban tartottuk, majd a mintát szívatas mellett fűtöttük fel 300 K - 673 K-ig. A minta minden hőmérsékletnél 10 percet volt a cella fölött lévő kályhában, majd a spektrum felvétele előtt hagytuk 300 K-re hűlni (10 perc). A kapott spektrumokat a 8. ábrán láthatjuk.



8. ábra: 5%Rh/SiO₂, 10 Torr etán adszorpció 300 K, 10 min, majd szívatas mellett felfűtés 300 K - 673 K. Az alap kivonva.

A 300 K-es szívatas után kapott 2930, 2876, 2803, 1412 és 1336 cm⁻¹ sávok majdnem teljesen egybeesnek az alacsony hőmérsékletű adszorpcióban 300 K-en előálló sávokkal, amelyeket ebben az esetben is etilidinhez rendelhetünk. Az etilidin mennyisége a 373 K-es szívatas hatására lecsökken, 423 K-en pedig már egyáltalán nincs a felületen. Az etilidin sávok eltűnésével párhuzamosan más felületi formára utaló sávot nem észleltünk.

A következő mérésben az 5% Rh/SiO₂ mintát nem szívatas mellett, hanem 5 Torr etánban fűtöttük fel 300 K-től 673 K-ig. A spektrumokat itt is 300 K-en vettük föl. A mérés végén a gázt 300 K-en leszívattuk (10 min). A kapott spektrumokat a 9. ábra tartalmazza.

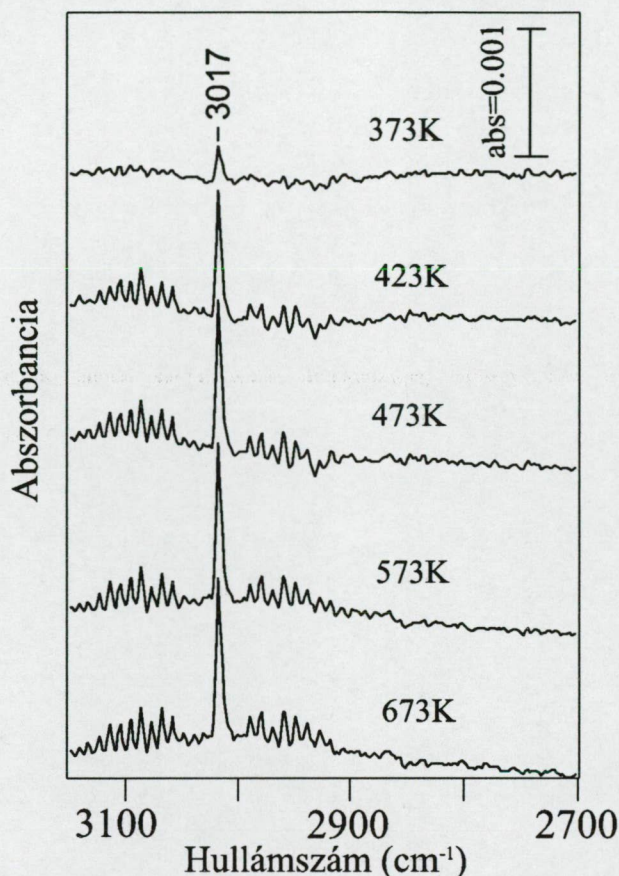


9. ábra: 5%Rh/SiO₂, felfűtés 5 Torr etánban 300 K - 673K-ig, majd 10 perc szívatas 300 K-en. Az alap és a gázspektrum kivonva.

300 K-en az etilidin sávjait láthatjuk 2878, 2803, 1416, 1338 cm⁻¹-nél. 473 K-en az etilidin már nagyrészt elbomlott, azonban egy széles új sáv jelent meg a spektrumban 3036 cm⁻¹-nél. E sáv intenzitása a hőmérséklet emelkedésével növekszik, és kissé a nagyobb hullámszámok felé tolódik. A mérés végén végzett 300 K-es szívatas e 3054 cm⁻¹-es sáv intenzitását nem csökkentette.

A mérés során minden hőmérsékletnél felvettük a cellában lévő gáz IR spektrumát is. Ha minden gázspektrumból kivontuk a 300 K-en beadott etán gáz spektrumát, már 373 K-től kezdve jól látható sávot kaptunk 3017 cm⁻¹-nél, s e sáv két oldalán jól látható rotációs vonalak is megjelentek (10. ábra). E spektrum lényegesen eltér az etán gáz spektrumától és minden kétséget kizáróan metán gáztól származik. A gázspektrumban megtaláltuk a metán másik erős sávját is, 1304 cm⁻¹-nél. A metán gáz megjelenése egyértelműen bizonyítja, hogy a 300 K-en domináns felületi forma (CCH₃) bomlása - legalábbis részben - a C-C kötés hasadásával jár. Lehetnek más termékek is a bomlás

során, azonban a cellánk nem arra van tervezve, hogy kis mennyiségű gázokat is érzékenyen ki lehessen mutatni vele.



10. ábra: Az 5%Rh/SiO₂ minta 5 Torr etánban való felfűtése során felvett gázspektrumok. A 300 K-en beadott etán gázspektruma kivonva.

Hasonló méréseket végeztünk 5% Rh-os mintákon a többi hordozó alkalmazásával is, amelyek hasonló eredményeket adtak.

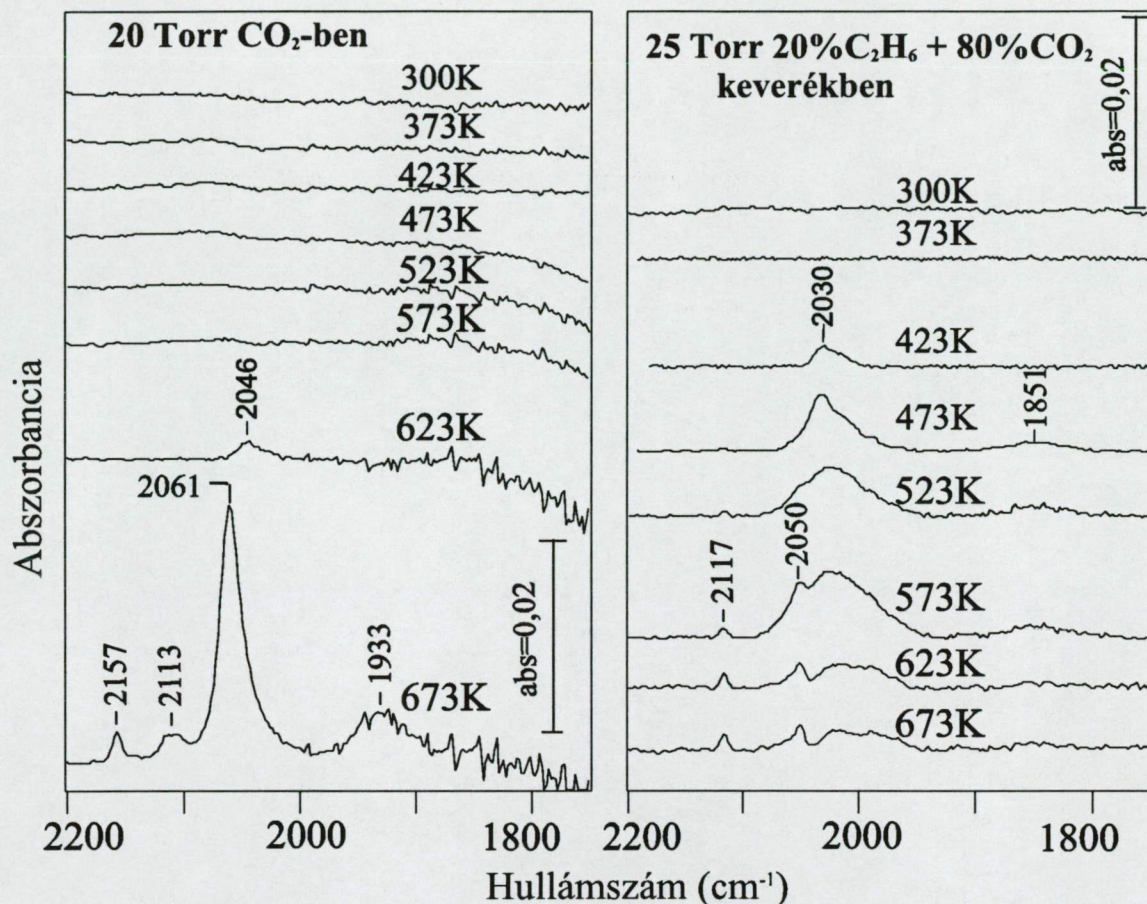
4.2.2 Az etán és a szén-dioxid koadzorpciója

Ahogy az irodalmi összefoglalóban említettük, már kis mennyiségű etán jelenléte erősen befolyásolja a metán és a szén-dioxid reakcióját, jelentős deaktiválódást, és a felületi szén mennyiségének nagymértékű növekedését idézve elő Rh/HZSM-5 katalizátoron⁵⁵. Emiatt megvizsgáltuk az etán és a szén-dioxid koadzorpcióját is.

A CO₂ és H tartalmú vegyületek kölcsönhatásának legérzékenyebb módszere az infravörös spektroszkópia³⁷, mert a CO, amely e folyamatok elsődleges terméke, erősen

kötődik a Rh-hoz, és adszorbeált formában igen nagy extinkciós koefficienssel rendelkeznek.

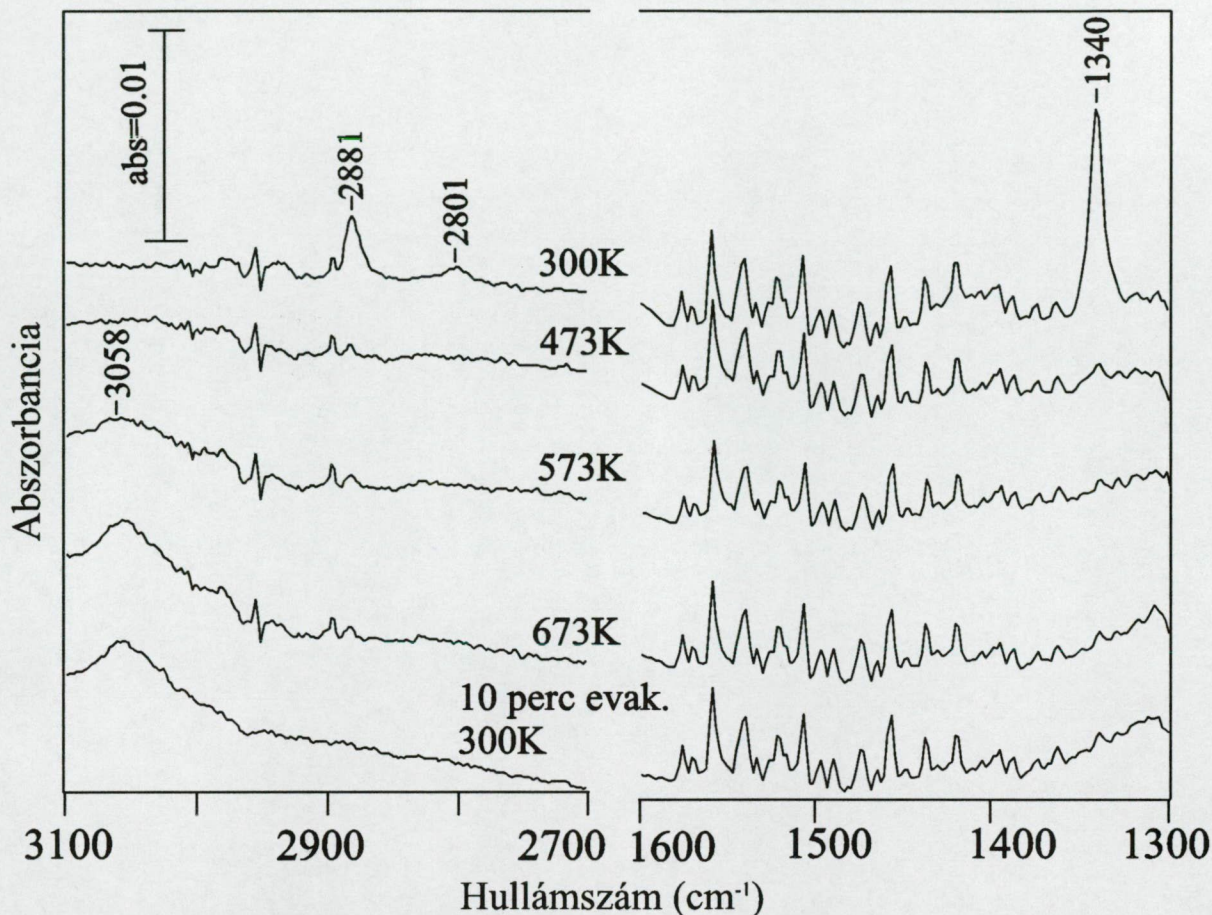
A 11. ábrán a CO tartományt ábrázoltuk, miközben a 2% Rh/HZSM-5 mintát 20 Torr CO₂-ben, illetve 25 Torr 1:4 arányú C₂H₆ + CO₂ keverékben fűtöttük fel 300 K - től 673 K - ig. A spektrumokat most is 300 K-en vettük fel, a gáz jelenlétében.



11. ábra: A CO tartomány változása, miközben a 2% Rh/HZSM-5 mintát 20 Torr CO₂-ben, illetve 25 Torr 1:4 arányú C₂H₆ + CO₂ keverékben fűtöttük fel 300K - től 673K -ig. Az alap és a gázfázis kivonva.

Látható, hogy CO₂-ben a disszociáció 623 K-en indul meg, amit a kis 2046 cm⁻¹-es sáv megjelenése mutat. 673 K-en még erősebb CO sávokat találunk 2157, 2113, 2061 és 1933 cm⁻¹-nél. A mintát etán és szén-dioxid 1:4 arányú keverékében felfűtve már 200 K-el alacsonyabban, 423 K-en megjelenik a CO₂ diszszociációjára utaló 2030 cm⁻¹ -es sáv. A hőmérséklet emelésével 573 K-ig egyre növekvő intenzitású CO sávokat látunk 2117, 2050, 2030 és 1851 cm⁻¹ -nél. 623 K-től e sávok intenzitása fokozatosan csökken.

A 12. ábrán a CH nyújtási és deformációs tartományt ábrázoltuk, miközben az 5% Rh/SiO₂ mintát etán és szén-dioxid 1:4 arányú keverékében fűtöttük fel (25 Torr). Látható, hogy a ~3050 cm⁻¹-es sáv szén-dioxid jelenlétében hasonló intenzitással megjelent, mint amikor a mintát csak etánban fűtöttük fel (9. ábra).



12. ábra: A CH nyújtási és deformációs tartomány 5%Rh/SiO₂ felfűtése mellett 25 Torr 1:4 arányú C₂H₆ + CO₂ keverékben 300 K – től 673 K –ig. Az alap és a gázfázis kivonva.

4.3 Diszkusszió

4.3.1 Hordozós Rh katalizátorok és az etán kölcsönhatása

A szobahőmérséklet alatti méréseinkből kiderült, hogy az etán már viszonylag alacsony hőmérsékleten – mintegy 200 K-en – erős kölcsönhatásba lép a Rh-al, melynek eredményeként a felületen etilidin (CCH_{3(a)}) képződik. Ahogy az irodalmi

összefoglalóban említettük, ez az aktivitás nem teljesen meglepő az egykristályokon UHV technikával végzett mérések alapján. Szuromi és Weinberg²³ TPD (hőmérséklet programozott deszorpció) mérésekkel kimutatták, hogy az etán, illetve nagyobb szénatomszámú alkánok már 130 K-en disszociálnak az Ir(110)-(1x2) felületen. Érdekes, hogy a zárt Ir(111) felület teljesen inaktívnak bizonyult ebből a szempontból²⁴. Hasonló viselkedést tapasztaltak Pt esetében is. Itt ugyan a kisebb alkánok nem disszociatíven, csak gyenge molekuláris kötődéssel kapcsolódnak a Pt(110)-(1x2) felülethez, azonban a n-bután és a hosszabb normál alkánok disszociálnak rajta²⁵. Salmeron és Somorjai mérései szerint ugyanakkor a zárt Pt(111) felület teljesen inert volt.²⁶

Azt gondolhatjuk tehát, hogy az etán disszociációja elsősorban a nyíltabb felületeken, illetve a rácshibákon történik. Az első lépés minden bizonnyal egy hidrogén atom leválása, melynek eredményeként a felületen egy adszorbeált hidrogén atom és egy etil-csoport keletkezik. Az etil csoport nagyon gyorsan tovább kell, hogy alakuljon, hiszen a felületen nem tudtuk kimutatni (sávjait Trunschke és Knözinger¹⁹ Rh/SiO₂ katalizátoron 2958, 2939, 1460 és 1381 cm⁻¹ -nél azonosította).

Az etilidin kialakulásának köztitermékére vonatkozóan a méréseink nem sok információt adtak. Szóba jöhető köztitermék pl. az etilén. A di-σ etilén sávjait az irodalom alapján 2915 és 1420 cm⁻¹ -nél várhatnánk. E sávhelyek azonban körülbelül egybeesnek az etilidin $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ és $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ rezgéseivel (2. táblázat). Jelenlétét így akkor tudnánk kimutatni, ha etilidin még nincs, vagy csak nagyon kevés van a felületen. Ez a 206 K alatti hőmérséklet-tartományban teljesül, azonban itt nem találtuk meg az 1420 cm⁻¹-es sávot, a ~2915 cm⁻¹-nél észlelt sáv pedig az SiO₂-n végzett etán adszorpció mérés alapján az adszorbeált molekuláris etántól származik. Di-σ etilén képződésére utaló spektrális bizonyítékot tehát nem találtunk.

A π-etilén sávjait Mohsin és társai¹⁸ Rh/Al₂O₃ katalizátoron 3080, 2966, 1509 és 1222 cm⁻¹ -nél találták meg. E sávok közül az 1222 cm⁻¹ -es lényegesen intenzívebb volt a többinél. Méréseink során egyedül az 5% Rh/Al₂O₃ katalizátoron végzett szobahőmérséklet alatti etán adszorpció során kaptunk hasonló sávot, ahol 153 K-en a molekulárisan adszorbeálódott etán sávjai mellett találtunk egy gyenge sávot 1217 cm⁻¹ -nél is, amely 253 K-ig volt stabil. A π-etilén gyengébb irodalmi sávjait nem észleltük.

Annak ellenére, hogy etilén jelenlétére csak bizonytalan utalásokat kaptunk, az etilidin kialakulásának egyik valószínű köztterméke az etilén, amely gyorsan továbbalakulhat, s így a felületen csak nagyon kis koncentrációban fordul elő.

Emlékeztetünk arra, hogy az etán és a Pt/SiO₂ kölcsönhatását De La Cruz és Sheppard^{31,32} vizsgálták, akik azt találták, az etán már 90 K-en erős kölcsönhatásba lép a Pt felülettel és di-σ etilén keletkezik, amely 130-190 K-tól kezdve etilidinné alakul át. Szobahőmérsékleten - méréseik szerint - már csaknem kizárólag az etilidin észlelhető. Szobahőmérséklet fölött, 500 K körül a gázfázisban az etilidin bomlásából származó metánt detektáltak, ami C-C kötés-hasadást bizonyít.

Méréseink szerint preadszorbeált hidrogén gátolja az etilidin kialakulását, ami érthető, hiszen dehidrogéneződési reakcióról van szó.

Azt tapasztaltuk, hogy a 300 K-en végzett etán adszorpció során kialakuló etilidin 373-423 K-ig stabilis szívatással szemben, s bomlásával egyidejűleg más - jobban dehidrogénezett - felületi forma kialakulását nem észleltük.

Amikor etán jelenlétében fűtöttük fel a Rh/SiO₂ mintát, az etilidin kicsit stabilisabbnak bizonyult: még 473 K-en is észleltünk egy nagyon kis 1338 cm⁻¹-es sávot. A CCH₃ bomlásával egyidejűleg 473 K-tól egy új, széles sáv megjelenését tapasztaltuk 3036 - 3054 cm⁻¹-nél. Ezzel párhuzamosan a gázfázisban metán képződését figyeltük meg. Emiatt bizonyos, hogy az etilidin bomlásának egyik útja C-C kötés-hasadással jár. Ez a megfigyelésünk összhangban van De La Cruz és Sheppard előbb idézett eredményeivel.

Az etilidin bomlásával kapcsolatban Pt-fém egykristályokon is feltételezték a CC kötés-hasadással, azaz felületi szén és CH csoportok kialakulásával járó utat, de ezzel párhuzamosan CCH jelenlétével, tehát a CC kötés megmaradásával is számoltak^{6,64}. Sok szerző feltételezi azt is, hogy a magas hőmérsékleten (~500 K) kialakuló "CCH" felületi forma valójában már polimerizált C_nH formát jelent, amely a felületi grafit jellegű szén (kocsz) kialakulásának köztterméke, amely már tartalmazhat aromás elektronszerkezetű részeket is.⁶ A hozzá tartozó rezgési módusok irodalmi adatait a 3. táblázatban láthatjuk. Az általunk talált 3050 cm⁻¹ körüli sáv is ilyen polimerizált formától származhat. A sáv helye is telítetlen (pl. aromás) jellegű CH rezgésre utal. Amennyiben igaz, hogy e sáv polimerizált C_nH-től származik, akkor jogos a feltételezés, hogy más szénhidrogénekből is

meg kell ezt kapnunk. Ezzel összhangban, Shahid és Sheppard⁶⁵ propilén Pt/SiO₂ katalizátoron végzett adszorpciójában 573 K-en ugyanezt a sávot észlelte, amelyet a szerzők szintén C_nH formához rendeltek.

Rh/SiO ₂ , etánból, 573 K-jelen munka	Rh(100), etilénből, 520 K ¹⁴	Pt/SiO ₂ , propilénből, 573 K ⁶⁵
3053	3010 (k)	3060
-	1300 (gy)	-
-	765 (e)	-

3. táblázat: A C_nH forma vibrációs sávjai

4.3.2 Az etán és a szén-dioxid koadszorpciója

Az etán és a szén-dioxid koadszorpciója során – a korábbi (a metán és a szén-dioxid kölcsönhatására vonatkozó) eredményekkel analóg módon – azt találtuk, hogy a CO₂ disszociációja, ill. a CO képződés 200 K-el alacsonyabb hőmérsékleten (423 K-en) kezdődik, mint etán jelenléte nélkül.

Az etán disszociációja a szén-dioxid jelenlétében is hasonlóan játszódik le, mint tiszta etánban. Szobahőmérsékleten etilidint észleltünk, amely 473 K-en elbomlott. 573 K-től kezdődően megjelent a ~3050 cm⁻¹-es sáv, amelyet az etilidin bomlásából keletkező erősen dehidrogénezett és polimerizálódott C_nH formához rendelünk. E forma mennyiségét a CO₂ jelenléte az alkalmazott körülmények között nem befolyásolta.

4.4 Következtetések

- 1) A vizsgált SiO₂, Al₂O₃, MgO, TiO₂ és HZSM-5 hordozókon az etán alacsony hőmérsékleten gyengén kötött, molekuláris formában adszorbeálódik. A felületről molekuláris formában deszorbeálódik, új felületi forma hátrahagyása nélkül.
- 2) Rh jelenlétében az etán adszorpciójában 206 K-nél magasabb hőmérsékleten etilidin képződik, valószínűleg az etán dehidrogéneződéséből származó etilénen keresztül.
- 3) Az etilidin felületi forma 373 K-ig stabilis.

- 4) Magasabb hőmérsékleteken (473 K-tól) az etán felületi reakciója valószínűleg C_nH összetételű polimer szenet hoz létre a katalizátorok felületén.
- 5) Etán jelenlétében a szén-dioxid felületi disszociációja ($CO_{(a)}$ képződése) 200 K-el alacsonyabb hőmérsékleten következik be.
- 6) A szén-dioxid jelenléte az etánból történő felületi polimer szén képződését nem befolyásolja.

5. Etil-jodid adszorpció oxidokon és Rh/SiO₂ katalizátoron

5.1 Irodalmi előzmények

A halogénezett szénhidrogének adszorpciójának vizsgálata több szempontból is jelentős. Egyrészt azért, mert ezeket az anyagokat kiterjedten használják az iparban - például oldószerekként - és így használatuk utáni megsemmisítésük fontos környezetvédelmi feladat⁶⁶. Erre a célra hasznosnak bizonyultak különböző félvezető-oxid illetve szulfid fotokatalizátorok⁶⁷. Ezek közül is a TiO₂ bizonyult az egyik leghasznosabbnak, mivel olcsó, ellenálló és biológiailag inaktív. (Nemrég felvetődött, hogy hordozós Pt katalizátorok is hatásos katalizátorok lehetnek klórozott szénhidrogének lebontására^{68,69}.) Csoportunk vizsgálatai alapján a Cr₂O₃ -al adalékolt SnO₂ is aktív katalizátor a CH₃Cl oxidatív és nem-oxidatív lebontásában⁷⁰.

A felületkémiai alap kutatásokban a halogénezett szénhidrogének adszorpcióját az utóbbi időben más szempontból is elkezdtek vizsgálni, ugyanis kiderült, hogy jól használhatóak szénhidrogén-fragmentek (pl. CH₃, CH₂, C₂H₅, stb.) előállítására, lehetővé téve a szénhidrogén-reakciók köztitermékeinek kémiai vizsgálatát⁷¹. A bennük lévő szén-halogén kötések ugyanis - termikusan vagy ultraibolya sugárzás segítségével - könnyen hasíthatók, így a felületen a megfelelő szénhidrogén fragment és halogén atomok maradnak. Összehasonlítva az így kapott felületi formák viselkedését a felületen más módon létrehozott azonos C_xH_y fragmentekével, az eddigi tapasztalatok azt mutatják, hogy a felületen maradó halogén atomok nincsenek nagy hatással a rendszerre, csupán a szabad helyeket foglalják.

Az irodalmi adatok tanúsága szerint eddig főleg egykristályokon állítottak elő C_xH_y fragmenteket halogénezett szénhidrogénekből kiindulva, azonban néhány mérés történt hordozós katalizátorokon is. A metil-klorid és metil-jodid adszorpcióját Pt/SiO₂ katalizátoron⁷² ill. Cu/SiO₂ -n⁷³ Grassian és társai vizsgálták, míg Pd/SiO₂-n a mi

csoportunk⁷⁴. Szintén a mi csoportunkban történtek mérések CH_2Cl_2 adszorpciójára Pd/SiO_2 -n.⁷⁵ Etil-halogenidek adszorpcióját Al_2O_3 és SiO_2 hordozós Pt katalizátorokon⁷⁶ illetve Cu/SiO_2 -n⁷⁷ szintén Grassian és társai vizsgálták. Platinán azt találták, hogy a $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ már 200 K körül disszociál és etil, π -etilén ill. etilidin-csoportok alakulnak ki. A hőmérséklet emelésével az etil-csoportok tovább bomlanak etilidinné, míg a π -etilén nagy része változatlan marad.

5.2 Eredmények

Méréseinkben előkezelésként 30 perc 573 K-es oxidációt (100 Torr O_2 -ben), 15 perc szívatást 573 K-en, majd 60 perc 773 K-es redukciót (100 Torr H_2 -ben) alkalmaztunk. Ezután 30 perc szívatást végeztünk 773 K-en, majd a mintát a kívánt hőmérsékletre hűtöttük. Kivételt képezett a TiO_2 , melynek esetében a 773 K-es redukciót és szívatást mellőztük, hogy elkerüljük a TiO_2 redukálódását és az ennek következtében fellépő IR átlátszatlanságot.

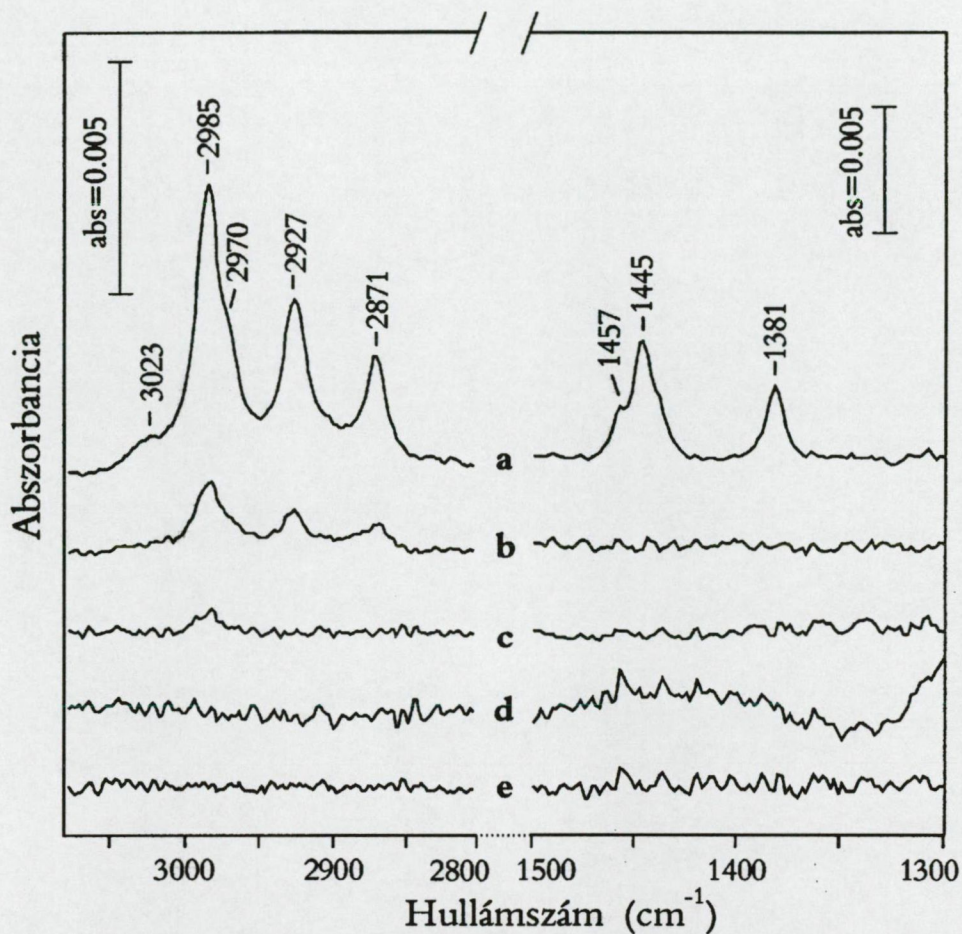
5.2.1 Etil-jodid adszorpció oxidokon

Először az etil-jodid és a hordozó oxidok (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO és TiO_2) kölcsönhatását vizsgáltuk. Az alacsony hőmérsékletű mérésekben 0,1 Torr etil-jodidot 206 K - 293 K közötti hőmérsékleteken adtunk az előkezelt oxidokra. 10 perc után az etil-jodidot az adott hőmérsékleten leszívtuk és felvettük a spektrumot. A spektrumfelvétel után újra beengedtünk 0,1 Torr etil-jodid gőzt, és így melegítettük fel a mintát a következő hőmérsékletre.

A magas hőmérsékletű méréseknél az előkezelt mintára 300 K-en 1 Torr (SiO_2 esetében 2 Torr) etil-jodid gőzt adtunk, majd 15 perc elteltével azt leszívtuk, s ezután a mintát szívatás mellett fokozatosan felfűtöttük 673 K-ig, 50 fokként emelve a hőmérsékletet.

SiO₂: A 206 K- 293 K-es adszorpció eredményei a 13. ábrán láthatók. 206 K-en 3023, 2985, 2970, 2927, 2871, 1457, 1445 és 1381 cm^{-1} -nél találtunk sávokat. E sávok a hőmérséklet emelkedésével fokozatosan csökkentek, majd kb. 253 K-en eltűntek. A mérés

végén 300 K-en nagyobb nyomású (2 Torr) etil-jodid gőzt adtunk a mintára, ám az ezt követő szívatas után sem maradtak a felületen adszorbeált formákra utaló sávok, ezért magasabb hőmérsékleten nem vizsgáltuk ezt az oxidot.



13. ábra: 0,1 Torr etil-jodid adszorpció és szívatas SiO_2 -on: (a) 206 K-en, (b) 225 K-en, (c) 253 K-en, (d) 293 K-en. 2 Torr etil-jodid adszorpció és szívatas 300 K-en: (e). Az alap kivonva.

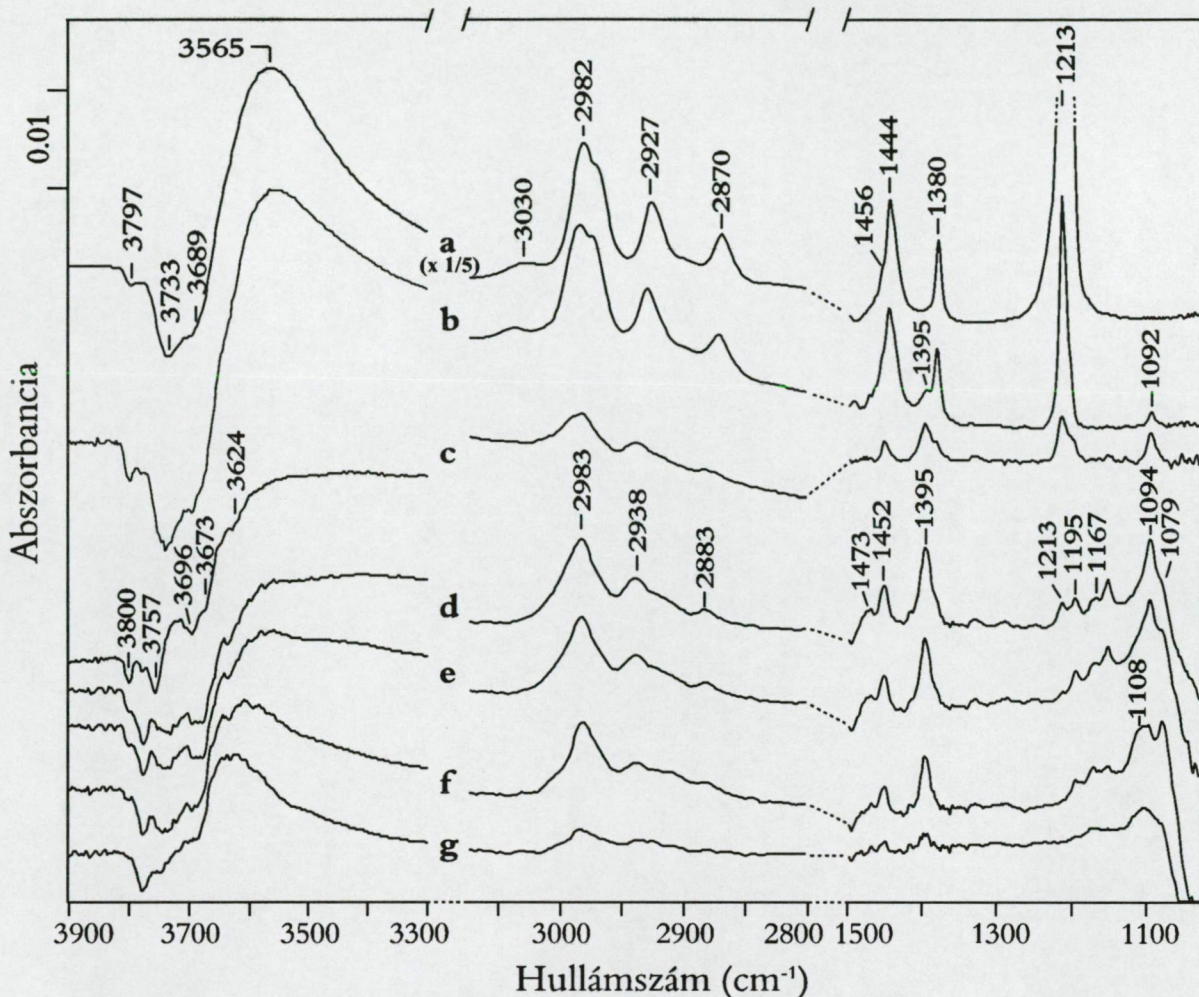
A 206 K-en kapott sávok jó egyezést mutatnak a gázfázisú etil-jodid sávjaival (4. táblázat), s minden bizonnyal a felületen gyengén, molekulárisan adszorbeált etil-jodidhoz rendelhetjük őket. A hőmérséklet emelkedésével e molekulárisan adszorbeált etil-jodid mennyisége fokozatosan csökkent, s 253 K-en gyakorlatilag eltűnik a felületről.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Gáz ⁷⁹	Azonosítás ⁷⁹
	jelen	munka			
3023	3030	3010	3019	3025	$\nu_a(CH_2)$
2985	2982	2972	2977	2989 2986	$\nu_a(CH_3)$ $\nu_a(CH_3)$
2970	2973	-	2965	2973 ^a	$\nu_s(CH_2)$
2927	2927	2920	2922	2932	$\nu_s(CH_3)$
2871	2870	2865	2868	2877	$2\delta_a(CH_3)$
1457	1456	-	1457	1462	$\delta_a(CH_3)$
1445	1444	1443	1443	1447	$\delta_a(CH_3)$
1381	1380	1377	1378	1382	$\delta_s(CH_3)$
	1213	1211	1213	1207	$\omega(CH_2)$
	-	1203	1207	1201	$\gamma(CH_2)$
				954	$\nu(CC)$

4. táblázat: A molekulárisan adszorbeált etil-jodid sávjai 206 K-en. (a: Raman aktív)

Al₂O₃: 206 K-en az etil-jodid adszorpció hatására hasonló sávokat kaptunk, mint a SiO₂ esetében (14. ábra és 4. táblázat). Az 1213 cm⁻¹-es új sáv észlelése annak volt köszönhető, hogy az Al₂O₃ – a SiO₂-al ellentétben – mintegy 1000 cm⁻¹-ig átlátszó. A 206 K-en talált sávokat itt is a gyengén, molekulárisan adszorbeált etil-jodiddal azonosíthatjuk. A hőmérséklet emelkedésével a fenti csúcsok intenzitásai csökkentek, s ezzel párhuzamosan a 2927 és a 2870 cm⁻¹-es sávok fokozatosan enyhén a nagyobb hullámszámok felé tolódtak.

A deformációs tartományban 253 K-től egyre növekvő intenzitású új sávokat észleltünk 1395 és 1092 cm⁻¹-nél, amelyek a 293 K-en végzett szívatással szemben is stabilisnak bizonyultak. A 293 K-en végzett szívatás hatására a CH tartományban további csúcsetolódást tapasztaltunk (2983, 2938 és 2882 cm⁻¹-nél találtunk sávokat), s az 1445 cm⁻¹-es sáv is 1452 cm⁻¹-be tolódott.



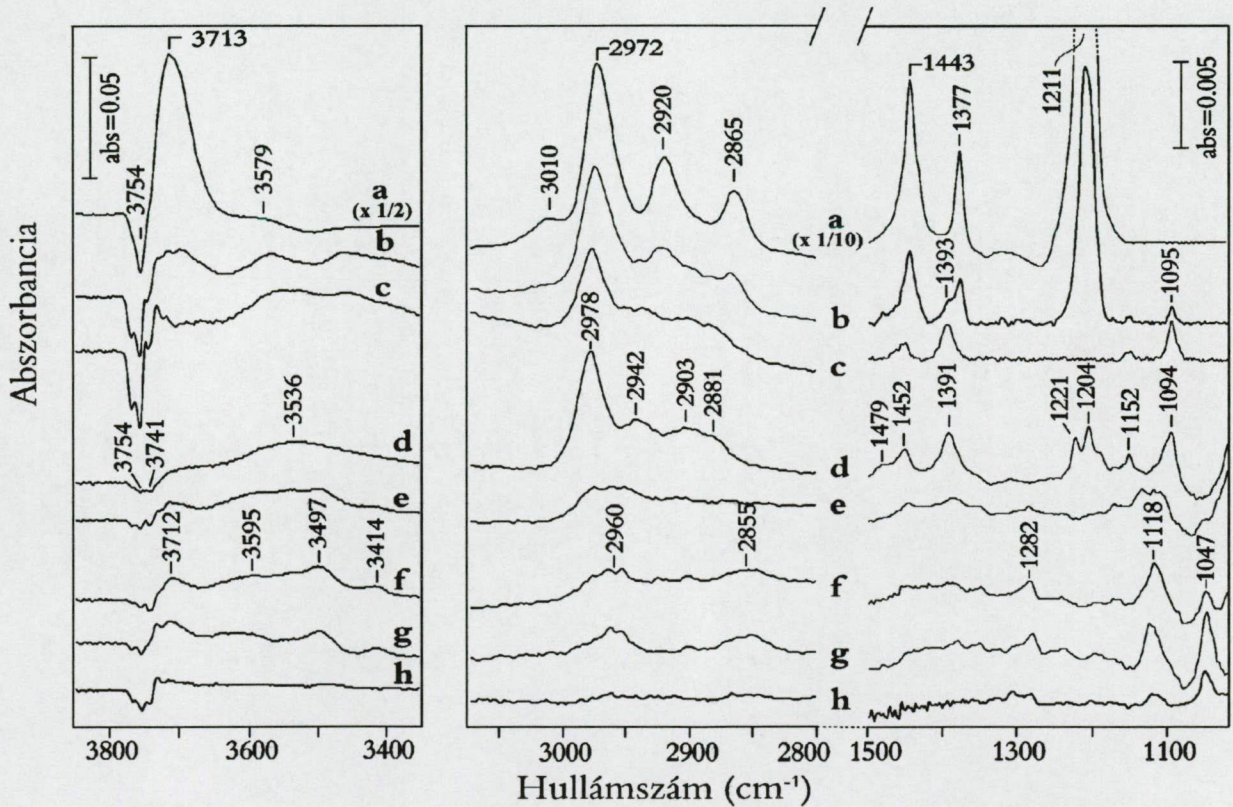
14. ábra: 0,1 Torr etil-jodid adszorpció és szivattás Al_2O_3 -on: (a) 206 K-en, (b) 253 K-en, (c) 293 K-en. 1 Torr etil-jodid adszorpció 300 K-en, majd szivattás mellett felfűtés: (d) 300 K, (e) 373 K, (f) 473 K, (g) 523 K-re. Az alap kivonva. Az (a) görbét ötödére kicsinyítve ábrázoltuk.

Az OH tartományban az előkezelés után az irodalommal egyezően 3792, 3776, 3728 és 3678 cm^{-1} -nél adódtak sávok⁷⁸. Az etil-jodid adszorpció hatására 206 K-en e sávok csökkenését tapasztaltuk, amelyet a különbségi spektrumban a 3797, 3733 és 3689 cm^{-1} -es negatív sávok megjelenése mutat. Ezzel párhuzamosan 3565 cm^{-1} -nél széles pozitív sáv látszott. A hőmérséklet emelkedésével e sávok intenzitása fokozatosan csökkent, de még a 293 K-en végzett szivattás után is észleltünk gyenge negatív sávokat 3800, 3757, 3696, 3673 és 3624 cm^{-1} -nél.

A hőmérséklet emelkedésével előálló új sávszerkezet még jobban látható volt, amikor a mintára szobahőmérsékleten 1 Torr etil-jodidot adszorbeáltattunk, majd leszivattuk: 2983, 2938, 2883, 1473, 1452, 1395, 1213, 1195, 1167, 1153, 1094 és 1079 cm^{-1} -nél

találtunk sávokat (14. ábra). Az 1213 cm^{-1} -es sáv azt jelzi, hogy még egy kevés molekuláris etil-jodid is van a felületen. Ez a 373 K -es szívatas hatására eltűnt. A mintát szívatas mellett tovább melegítve a többi sáv intenzitása is fokozatosan csökkent. Kivétel volt az 1079 cm^{-1} -es sáv, amelynek intenzitása fokozatosan nőtt. Ezzel párhuzamosan 473 K -en 1108 cm^{-1} -nél is megjelent egy sáv. 523 K -en azonban már csak alig látható sávokat kaptunk.

MgO: A $T \leq 300\text{ K}$ hőmérséklet-tartományban tapasztalt spektrális viselkedés hasonló volt az alumínium-oxidnál kapottakhoz. A 206 K -en megjelenő sávokat ezen az oxidon is a molekulárisan adszorbeált $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ -hoz rendelhetjük (15. ábra és 4. táblázat).



15. ábra: $0,1\text{ Torr}$ etil-jodid adszorpció és szívatas *MgO*-on: (a) 206 K -en, (b) 263 K -en, (c) 293 K -en. 1 Torr etil-jodid adszorpció 300 K -en, majd szívatas mellett felfűtés: (d) 300 K , (e) 373 K , (f) 473 K , (g) 573 K , (h) 673 K -re. Az alap kivonva. Az (a) görbe OH tartománya felére, a CH nyújtási és deformációs tartománya pedig tizedére kicsinyítve ábrázolva.

Az OH tartományban a különbségi spektrumban 3754 cm^{-1} -nél negatív sávot észleltünk, 3713 és 3579 cm^{-1} -nél pedig pozitív OH sávokat. A hőmérséklet emelésével a gyengén kötött, molekuláris etil-jodid sávok, s az előbb említett OH sávok intenzitásai

fokozatosan csökkentek. Ezzel párhuzamosan mintegy 263 K-tól új sáv szerkezet jelent meg, mint ahogy azt az alumínium-oxid esetében is tapasztaltuk, bár kevésbé jól látható elnyelésekkel. Az alsó tartományban mintegy 263 K-en kezd el megjelenni az 1393 cm^{-1} -es és az 1095 cm^{-1} -es sáv. A CH nyújtási tartományban szintén 263 K-tól átrendeződés figyelhető meg: a 2972 cm^{-1} -es sáv fokozatosan felfelé tolódik, a 2950-2850 cm^{-1} hullámszám-tartományban pedig egy diffúz rész alakul ki. 293 K-en ebben a tartományban négy sávot találtunk: a legintenzívebbet 2978 cm^{-1} -nél és három sokkal gyengébbet $\sim 2935 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 2901 \text{ cm}^{-1}$ ill. $\sim 2881 \text{ cm}^{-1}$ -nél.

A hőmérséklet emelkedésével előálló új sáv szerkezet még jobban látható volt, amikor a mintára szobahőmérsékleten 1 Torr etil-jodidot adszorbeáltattunk, majd leszívattuk (15. ábra). Az 1221 cm^{-1} ill. 1204 cm^{-1} -nél lévő csúcsok a 300 K-en még a felületen lévő gyengén kötött etil-jodidtól származnak. Ezen kívül 2978, 2942, 2903, 2881, 1479, 1452, 1391, 1189, 1152 és 1094 cm^{-1} -nél adódtak elnyelések, továbbá az OH tartományban 3754 és 3741 cm^{-1} -nél negatív, 3536 cm^{-1} -nél pedig pozitív sávok.

A mintát szívatas mellett 300 K fölé hevítve, az alumínium-oxidtól nagyon eltérő viselkedést tapasztaltunk. 373 K-es szívatas után a 300 K-en észlelt sávok erőteljes csökkenését észleltük. 373 K-473 K-tól új spektrális struktúra alakult ki, 2960, 2855, 1282, 1118, 1047 cm^{-1} -nél jelentek meg sávok, amelyek 623 K-ig voltak stabilisak.

Az OH tartományban a hőmérséklet emelésével a 300 K-en észlelt 3536 cm^{-1} -es sáv fokozatosan eltűnt, és 3712, 3595, 3497, 3414 cm^{-1} -nél jelentek meg új sávok, melyek 673 K-en majdnem teljesen eltűntek. 373 K-en a 3754 és 3741 cm^{-1} -es negatív sávok mellett új, negatív sáv jelent meg 3767 cm^{-1} -nél is. E negatív sávok 673 K-ig megmaradtak.

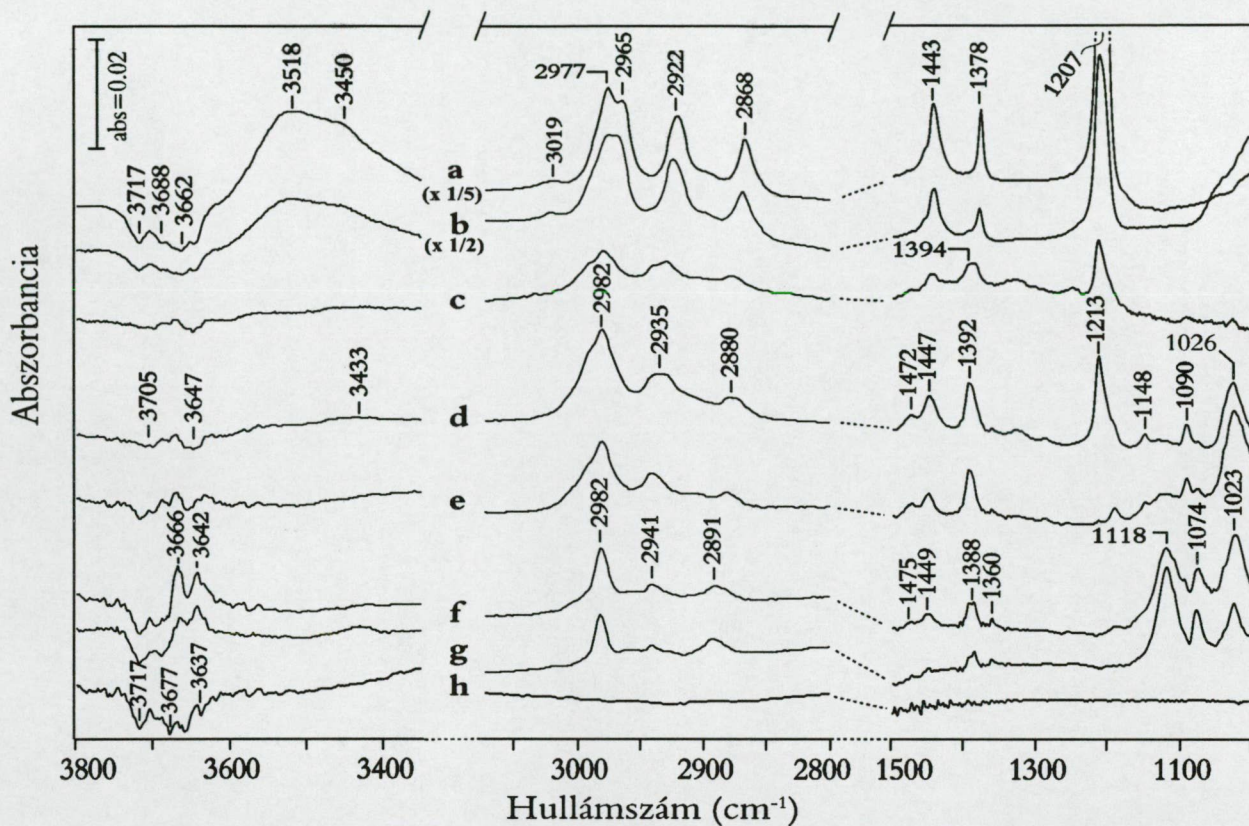
TiO₂: 206 K-en 0,1 Torr etil-jodid adszorpció hatására titán-dioxidon a többi oxidhoz hasonlóan a gyengén, molekulárisan adszorbeálódó etil-jodid sávjait találtuk (16. ábra és 4. táblázat). Az OH tartományban az adszorpció hatására az eredeti OH sávok csökkenését tapasztaltuk: a különbségi spektrumon 3717, 3688, 3662 és 3645 cm^{-1} -nél negatív sávokat észleltünk, s pozitív sávokat 3518 és $\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ -nél. A hőmérséklet emelkedésével az OH sávok, s a gyengén kötött etil-jodid sávjai fokozatosan csökkentek. Az alumínium-oxidon ill. a MgO-on talált új felületi forma szobahőmérsékleten itt is

megjelenik: 293 K-en látszik egy gyenge váll 1394 cm^{-1} -nél. Az alacsony intenzitás miatt nem látszik jól, hogy hány K-en jelenik meg először. Ezen az oxidon is megfigyeltük a 206 K-en előálló, gyengén kötött etil-jodidtól származó CH rezgések fokozatos felfelé tolódását a hőmérséklet emelkedésével. 293 K-en megjelent továbbá egy új váll 2940 cm^{-1} -nél.

Amikor 1 Torr etil-jodidot 300 K-en adszorbeáltattunk a titán-dioxidra, az új sávszerkezet sokkal jobban látszott: viszonylag intenzív sávokat kaptunk 1392 és 1090 cm^{-1} -nél (16. ábra). Ezen kívül az alsó tartományban 1472, 1447, 1326, 1287, 1213, 1189, 1148, 1076 és 1026 cm^{-1} -nél adódtak sávok. Az 1026 cm^{-1} -es sávot a többi vizsgált oxidnál nem észleltük. Az 1213 cm^{-1} -es sáv azt mutatja, hogy még egy kevés molekuláris etil-jodid is van a felületen, ez a 373 K-es szívatás hatására eltávozott. 373K körül 1115 cm^{-1} -nél is megjelent egy fokozatosan növekvő intenzitású sáv. A hőmérséklet emelkedésével 523 K-ig az 1076 cm^{-1} -es sáv intenzitása is nőtt. 673 K-en az alsó tartományban már nem találtunk sávokat.

A CH nyújtási tartományban a 300 K-es etil-jodid adszorpció, majd szívatás hatására 2982, ~2935, és 2880 cm^{-1} -nél észleltünk sávokat. Szívatás mellett emelve a hőmérsékletet e sávok intenzitása fokozatosan csökkent, majd 673 K-en eltűntek.

Az OH tartományban az adszorpció előtt 3718 és 3667 cm^{-1} -nél találtunk sávokat. A 300 K-es etil-jodid adszorpció, majd a szívatás hatására e sávok csökkentek, amit a különbségi spektrumon megjelenő 3705 és 3647 cm^{-1} -es negatív sávok mutatnak. 3433 cm^{-1} -nél széles, pozitív OH sávot kaptunk. A mintát 373 K-573 K között szívatva új OH csoportok képződését tapasztaltuk 3666 és 3642 cm^{-1} -nél. 573 K-en megjelent egy OH sáv 3430 cm^{-1} -nél. 673 K-en csak negatív OH sávokat találtunk 3717, 3691, 3677, 3659 és 3637 cm^{-1} -nél.



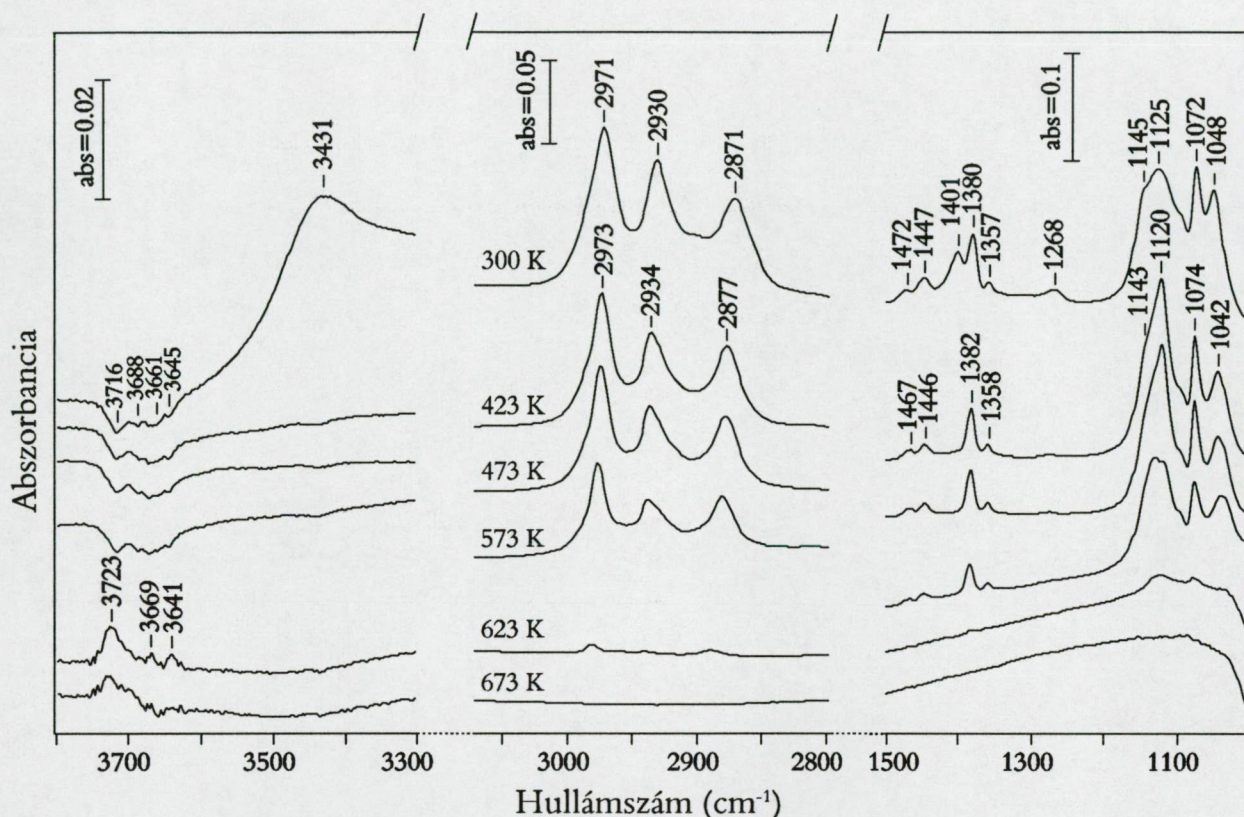
16. ábra: 0,1 Torr etil-jodid adszorpció és szivattás TiO_2 -on: (a) 206 K-en, (b) 263 K-en, (c) 293 K-en. 1 Torr etil-jodid adszorpció 300 K-en, majd szivattás mellett felfűtés: (d) 300 K, (e) 373 K, (f) 473 K, (g) 573 K, (h) 673 K-re. Az alap kivonva. Az (a) görbe ötödére, a (b) görbe pedig felére kicsinyítve ábrázolva.

5.2.2 Etanol adszorpció TiO_2 -on

Az etil-jodid és a vizsgált oxidok kölcsönhatásának eredményeként képződő egyik lehetséges felületi forma az etoxi-csoport, melynek spektrális azonosításához nagy segítséget nyújtott az etanol adszorpciója, amelyet a TiO_2 esetében vizsgáltunk.

A mintát 1 Torr etanolban tartottuk 300 K-en 15 percig, majd szivattás mellett fűtöttük fel magasabb hőmérsékletekre. A 300 K-es szivattás után a CH nyújtási és az alsó tartományban 2971, 2930, 2871, 1472, 1447, 1401, 1380, 1357, 1268, 1145, 1125, 1072 és 1048 cm^{-1} -nél észleltünk sávokat (17. ábra). 423 K-en az 1401 cm^{-1} -es sáv eltűnt. Az 1125 cm^{-1} -es sáv intenzitása 473 K-ig fokozatosan nőtt, majd pedig csökkent. 623 K-en már csak nagyon kis sávokat találtunk.

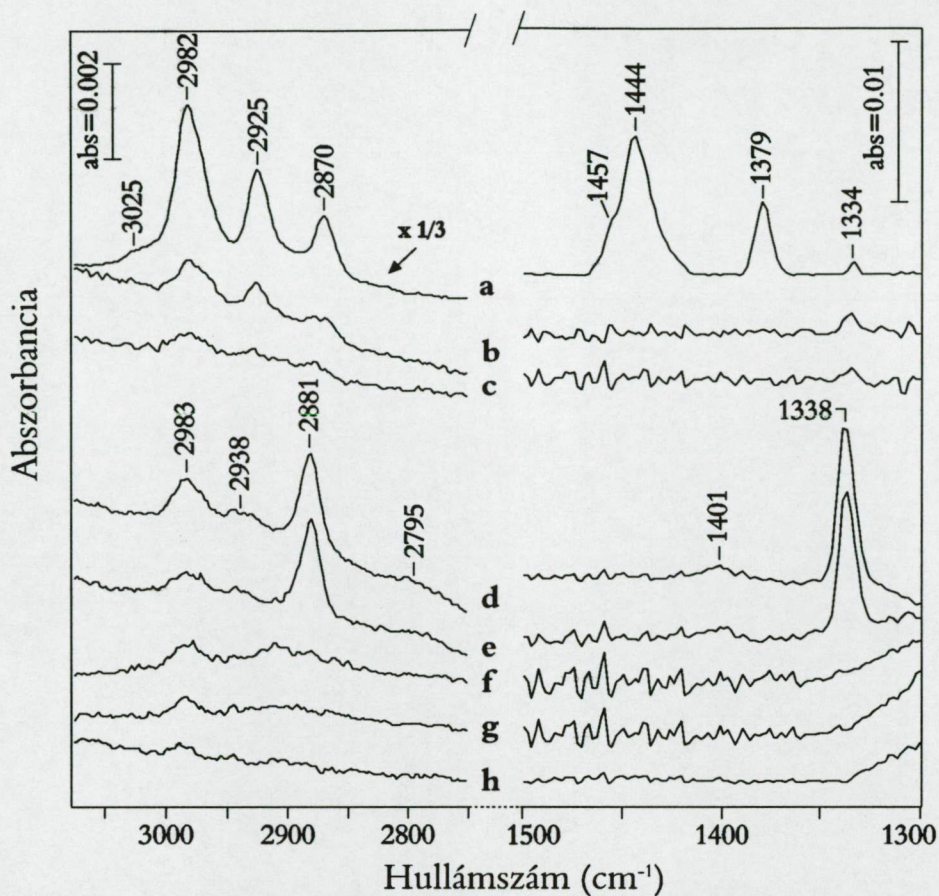
Az OH tartományban a különbségi spektrumon a 300 K-es szívatas után 3716, 3688, 3673, 3661, 3645 cm^{-1} -nél észleltünk negatív, OH csökkenésre utaló sávokat, továbbá egy széles pozitív sávot 3431 cm^{-1} -nél. 423 K-en ez a széles sáv eltűnt, míg a kis negatív sávok intenzitása állandó maradt. Érdekes, hogy 623 K-en, ahol a CH nyújtási és az alsó tartományban lévő sávok drasztikusan csökkentek, OH képződést tapasztaltunk: 3723, 3669 és 3641 cm^{-1} -nél jelentek meg pozitív sávok.



17. ábra: 1 Torr etanol adszorpció 300 K-en TiO_2 -on, majd szívatas mellett felfűtés 673 K-ig. Alap kivonva.

5.2.3 Etil-jodid adszorpció Rh/ SiO_2 katalizátoron

Ahogy korábban is írtuk, méréseinkben azt kaptuk, hogy az etil-jodid a SiO_2 -on alacsony hőmérsékleten gyengén, reverzibilisen adszorbeálódik, s 253 K fölött molekulárisan adszorbeált etil-jodid már nem észlelhető. Emiatt ez a hordozó tűnt a legoptimálisabbnak a Rh-hatás vizsgálata szempontjából. Vizsgálatainkban a Rh mennyisége 2% (m/m) volt, diszperzitása pedig 27%, amit szobahőmérsékleten végzett H_2 adszorpcióval határoztunk meg.



18. ábra: 0,1 Torr etil-jodid adszorpció és szívatas 2%Rh/SiO₂-n: (a) 206 K-en, (b) 263 K-en, (c) 293 K-en. 1 Torr etil-jodid adszorpció 300 K-en, majd szívatas mellett felfűtés: (d) 300 K, (e) 373 K, (f) 473 K, (g) 573 K, (h) 673 K-re. Az alap kivonva. Az (a) görbe CH nyújtási tartományra harmadára kicsinyítve ábrázolva.

A 2% Rh/SiO₂-n 206 K-es etil-jodid adszorpció után ugyanazokat a molekulárisan adszorbeált etil-jodidra jellemző sávokat észleltük, mint a SiO₂ esetében (18. ábra). E sávok a hőmérséklet emelésével csökkentek, azonban – a SiO₂-on kapottakkal ellentétben – még 293 K-en sem tűntek el teljesen. A Rh hatásának tulajdonítható, hogy már 206 K-en megjelent egy gyenge sáv 1334 cm⁻¹-nél, amelyet a SiO₂-on végzett mérésben nem észleltünk. E sáv a hőmérséklet emelésével enyhén nőtt, és a végső, szobahőmérsékleten végzett szívatas után is megmaradt.

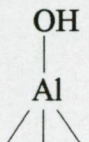

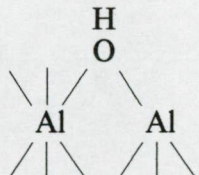
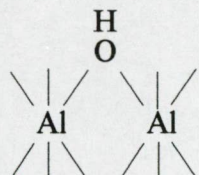
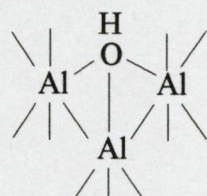
A következő mérésben 1 Torr etil-jodidot adszorbeáltattunk 300 K-en a 2% Rh/SiO₂ mintára, majd szívatas közben fűtöttük fel 673 K-ig. A 300 K-es adszorpciót követő szívatas után 2983, 2938, 2881, 2795, 1401 és 1338 cm⁻¹-nél észleltünk sávokat (18. ábra). A 2938, 2881, 2795, 1401 és 1339 cm⁻¹-es sávok 473 K-en tűntek el, míg a 2983 cm⁻¹-es stabilabbnak bizonyult, kisebb intenzitással ugyan, de még a 673 K-es szívatas után is megmaradt.

5.3 Diszkusszió

5.3.1 Etil-jodid adszorpció oxidokon

Az etil-jodid 206 K-en végzett adszorpciójakor észlelt sávok az összes vizsgált oxid esetében jól egyeznek a gázfázisú etil-jodid irodalmi sávjaival⁷⁹, ezért ezeket a sávokat a felületen molekulárisan adszorbeált etil-jodidhoz rendelhetjük (4. táblázat). A hőmérséklet emelkedésével e sávok intenzitása fokozatosan csökkent. A SiO₂ esetében e sávok mintegy 253 K-en eltűntek (13. ábra). Felületi átalakulásra utaló jelet ezen az oxidon nem találtunk.

Al₂O₃: Az etil-jodid kemisorpciójának megértéséhez hasznos lehet röviden áttekinteni az alumínium-oxid felületén található katalitikusan aktív helyeket. Az Al₂O₃-nak többféle kristálytani módosulata van, amelyek közül katalitikus szempontból az η és a γ formák a legfontosabbak. Az η-Al₂O₃ általában aktívabb, mint a γ-Al₂O₃. Knözinger és Ratnasamy⁸⁰ tekintették át a korábbi eredményeket és javasoltak egy modellt az Al₂O₃-on található aktív helyekre vonatkozóan, amelyhez Peri modelljét⁸¹ is felhasználták. Energetikai okok miatt a krisztallitokat anion réteg határolja. Az a legkedvezőbb, ha ezek az anionok hidroxil-csoportok. Az Al₂O₃ felületén ötféle OH csoportot azonosítottak, amelyeket aszerint osztályozhatunk, hogy az oxigént hány alumínium ion veszi körül, és hogy ezek hányas koordinációjúak (19. ábra).

<u>Típus</u>	<u>IR hullámszám</u> ⁸⁰	<u>IR hullámszám</u> (jelen munka)
Ia.		3760-3780 3776
Ib.		3795-3800 3792
IIa.		3730-3735 3728
IIb.		3740-3745
III.		3700-3710 3678

19. ábra: Az alumínium-oxid felületén található OH csoportok osztályozása⁸⁰.

Az egyetlen Al^{3+} ionhoz kapcsolódó Ia és Ib típusú OH csoportok a leginkább Brönsted bázikusak, míg a három Al^{3+} ionhoz kötődők (III) a leginkább Brönsted savasak. A piridin adszorpciós infravörös vizsgálatok⁸² tanúsága szerint az Al_2O_3 gyenge Brönsted sav, amely nem képes arra, hogy piridinium ionokat hozzon létre. Az ammóniát azonban, amely erősebb bázis, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ képes protonálni⁸³.

A felület dehidroxilezése aktív helyek kialakulásához vezet: a víz távozásával koordinatív telítetlen Al^{3+} és O^{2-} ionok keletkeznek, amelyek viszonylag erős Lewis sav-bázis párként viselkednek. A 673 K-nél magasabb hőmérsékleten végzett szívátás a tapasztalat szerint még erősebb Lewis sav-bázis párokat eredményez, amelyek valószínűleg többszörös hibahelyeknél, vagy aktív helyek speciális együttesénél lépnek

fel. Ezek száma mintegy egy nagyságrenddel kisebb, mint az előbb említett, alacsonyabb szívatási hőmérsékleten keletkező koordinatívén telítetlen Al^{3+} , O^{2-} ion-párok száma.

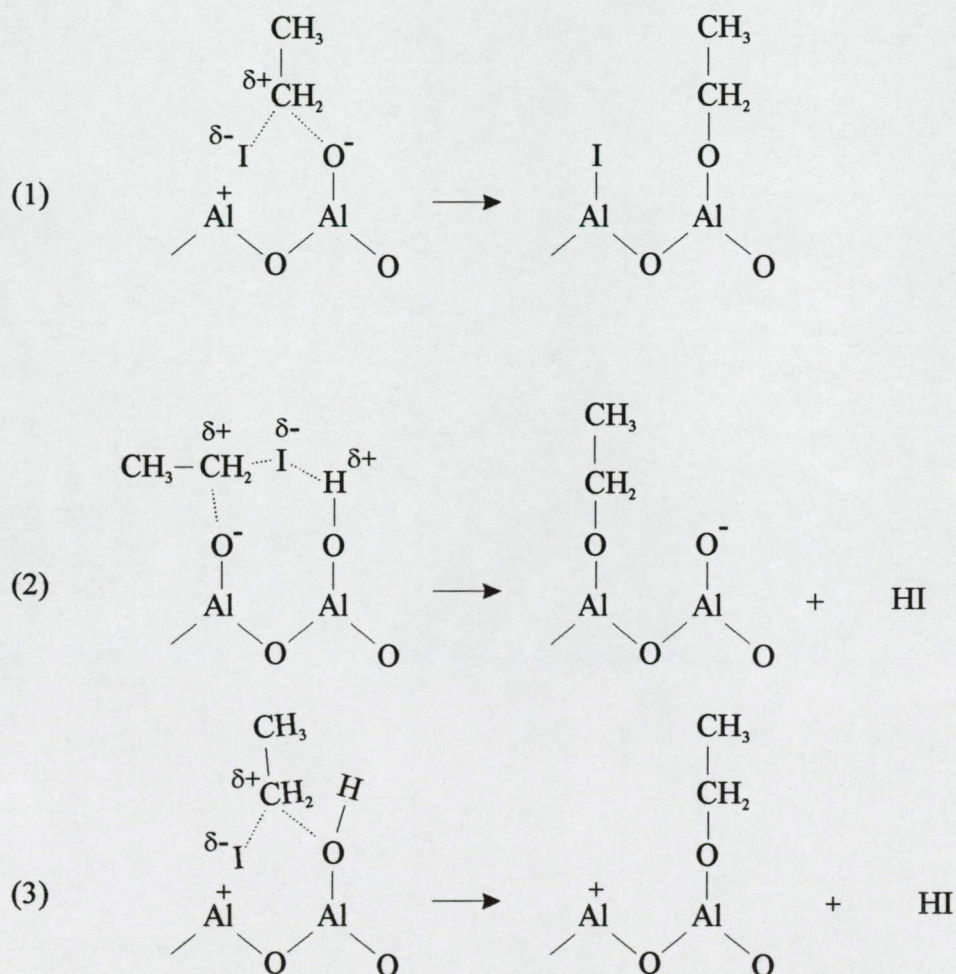
Kísérleti körülményeink (773 K-en végzett szívatás) – a fentiek figyelembevételével – nagy valószínűséggel különböző erősségű sav-bázis párok képződését eredményezték az Al_2O_3 felületén.

Méréseink szerint az etil-jodid 206 K-en molekulárisan adszorbeálódik, hiszen a 206 K-en kapott sávok nagyon közel esnek a gázfázisú etil-jodid sávjaihoz (14. ábra és 4. táblázat). Az OH tartományban ezzel egyidejűleg az eredeti sávok intenzitásának csökkenését tapasztaltuk, amelyet a különbségi spektrumban a negatív 3797, 3733 és 3689 cm^{-1} -es sávok megjelenése mutatott. Ezzel párhuzamosan alacsonyabb hullámszámoknál, 3565 cm^{-1} -nél széles OH sáv jelentkezett. E spektrális változások arra utalnak, hogy az etil-jodid molekulák részben a felületi OH csoportok, és az etil-jodid jód atomja között kialakuló hidrogén-híd kölcsönhatással kötődnek a felületre. Az etil-jodid egy része azonban valószínűleg a felületen található koordinatívén telítetlen alumínium ionokhoz kapcsolódik.

A hőmérséklet emelkedésével a felületen molekulárisan kötődő etil-jodid mennyisége fokozatosan csökkent: ezt mutatja a CH nyújtási és deformációs tartományban kapott sávok intenzitásának csökkenése, továbbá az OH spektrális tartomány részleges visszaalakulása az adszorpció előtti állapotba. A felületen maradt etil-jodid mintegy 253 K-től kezdődően átalakul: új sávok jelentek meg 1395 és 1092 cm^{-1} -nél, melyek intenzitása a hőmérséklet emelkedésével fokozatosan nőtt. E sávok a 293 K-en végzett szívatással szemben is stabilisnak bizonyultak. A CH tartományban észlelt sávok intenzitásához a 253 K – 293 K hőmérsékletek között valószínűleg mind a molekuláris etil-jodid, mind pedig a képződő új felületi forma („*E* forma”) hozzájárul. Az ebben a tartományban észlelt sáveltolódás oka az *E* forma mennyiségének fokozatos növekedése a gyengén kötött etil-jodidhoz képest. A 293 K-es szívatás után maradt sávok a CH tartományban valószínűleg már nagyrészt az *E* formától származnak.

A 300 K-es adszorpció, majd szívatás után még van a felületen egy kevés gyengén kötött etil-jodid is, amit a kis 1211 cm^{-1} -es sáv jelez. A mintát szívatás mellett szobahőmérséklet fölé fűtve ez a sáv 373 K-re eltűnik.

A mintát 300 K-nél magasabb hőmérsékleten szívatva az 1079 cm^{-1} -es sáv növekedését, és az 1108 cm^{-1} -es sáv megjelenését tapasztaltuk. A CH nyújtási és az alsó tartományban ezzel párhuzamosan csak apró változásokat tapasztaltunk. Az 1108, 1079 cm^{-1} -es sávpár 473 K-en a legintenzívebb. Az ezen a hőmérsékleten észlelt sávok mind a CH nyújtási, mind az alsó tartományban jól egyeznek azokkal az etoxi sávokkal, melyeket McGee és társai⁷⁶ 473 K-en, etil-klorid Al_2O_3 -on végzett adszorpciójakor kaptak (5. táblázat), ezért ezeket mi is etoxi-csoportokhoz rendeljük. Beebe és társai⁸⁴ metil-klorid és Al_2O_3 kölcsönhatását vizsgálták, és mintegy 400 K-től kezdődően az OH csoportokkal való reakcióban képződő metoxi-csoportot észleltek. Az alumínium-oxidon található aktív helyek ismeretében az etoxi-csoport képződésre három mechanizmust tételhetünk fel:



Az első mechanizmusban az etil-jodid disszociációja egy koordinatív telítetlen Al^{3+} és O^{2-} ionból álló Lewis sav-bázis páron megy végbe. Ez az út nem jár OH fogyással, a

második és a harmadik mechanizmus viszont igen. Erre utaló spektrális jeleket találtunk az OH tartományban. A HI képződésre nincs kísérleti bizonyítékunk, azonban kézenfekvő feltételezésnek tűnik. Lehetséges azonban, hogy nem HI alakul ki, vagy legalábbis nem egy lépésben, hanem a felület jóddal borítódik. A felületi jód és a hidroxil csoportok reakciójából is elegendően magas hőmérsékleten képződhet hidrogén-jodid.

A 253 K és 473 K között jelenlévő *E* forma feltehetőleg olyan etoxi jellegű forma, amelyben lévő CH₂ csoport már viszonylag erős kölcsönhatásban áll a felület oxigén ionjával (ezen átmeneti komplex $\nu(\text{CCO})$ rezgését észleltük 1090 cm⁻¹-nél), de még erősen hat rá a jód közelsége is, emiatt a $\nu(\text{CCO})$ rezgés kicsit máshol adódott, mint magasabb hőmérsékleten, ahol feltehetőleg a jóddal való kölcsönhatás már kisebb.

Al ₂ O ₃ ^a (C ₂ H ₅ I, 473 K)	TiO ₂ ^a (C ₂ H ₅ I, 473 K)	TiO ₂ ^a (C ₂ H ₅ OH)	TiO ₂ ⁹³ (C ₂ H ₅ OH)	Al ₂ O ₃ ⁷⁶ (C ₂ H ₅ Cl)	Azonosítás ⁷⁶⁾
2982 (e)	2982 (e)	2973 (e)	2975 (e)	2978 (e)	$\nu_a(\text{CH}_3)$
2938 (k)	2941 (k)	2934 (k)	2930 (e)	2937 (k)	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2912 (gy)	-	-	-	2908 (k)	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2883 (gy)	2891 (k)	2877 (k)	2875 (e)	2881 (v)	
1472 (gy)	1475 (gy)	1467 (gy)	1470 (gy)	1484 (gy)	$\delta_a(\text{CH}_3)$
1452 (k)	1449 (k)	1446 (gy)	1440 (k)	1452 (k)	$\delta_a(\text{CH}_3)$
1395 (e)	1388 (e)	1382 (k)	1360 (e)	1394 (e)	$\delta_s(\text{CH}_3)$
-	1360 (gy)	1358 (gy)	1320 (ngy)	1301 (gy)	$\delta(\text{CH}_2)$
1289 (ngy)	-	-	-	1280 (gy)	$\gamma(\text{CH}_2)$
1171 (gy)	-	1143 (v)	1150 (ne)	1168 (k)	$\rho(\text{CH}_3)$
1108 (e)	1118 (e)	1120 (e)	1100 (k)	1104 (e)	$\nu(\text{CCO})$
1078 (e)	1074 (e)	1074 (e)	1070 (k)	1071 (e)	$\nu(\text{CCO})$
1001 (e)	1023 (e)	1042 (e)	-	-	$\nu(\text{CCO})$

5. táblázat: Az etoxi-csoport vibrációs sávjai (a: jelen munka).

MgO: A magnézium-oxid egyik legismertebb kémiai tulajdonsága az erős bázikussága. Képződésekor a Mg részéről erős elektronátadás történik az oxigénnek, emiatt a felületen az elektronban gazdag oxigén anionok erős, bázikus elektrondonorok, míg az elektronhiányos magnézium kationok gyenge elektronakceptorok.

A MgO felületén végbemenő számos katalitikus reakcióról bebizonyosodott, hogy bázis-katalizált, így alkének és heteroatomos telítetlen vegyületek izomerizációja, konjugált diének hidrogénezése, a CH₄ és a D₂ közötti H-D csere^{85,86}. Ezekben a reakciókban általában az első lépés egy sav-bázis kölcsönhatás következtében végbemenő heterolitikus disszociáció. Ennek eredményeképp a felületi oxigén anion protonálódik, a konjugált bázis pedig a magnézium kationhoz kapcsolódik. A MgO bázikus tulajdonságait a felületi egyenetlenségek is befolyásolják. Fotolumineszcencia⁸⁷ és UV-VIS⁸⁸ mérésekben a MgO felületén három különböző aktív helyet azonosítottak: 5-ös koordinációjú helyeket a MgO (100) síkokon, 4-es koordinációjú helyeket az (100) síkok élein, illetve és 3-as koordinációjú helyeket a sarkokon és kiszögelléseken. Az alacsonyabb koordinációs számú O helyek erősebben bázikusnak bizonyultak.

Az előkezelt MgO-on az OH tartományban egy éles 3751 cm⁻¹-es és egy széles 3562 cm⁻¹-es sávot észleltünk. Az irodalom alapján ezeket a kristallitok élein és sarkain, illetve a kiterjedt teraszokon elhelyezkedő OH csoportokhoz rendelhetjük^{89,90}.

Az etil-jodid adszorpció után tapasztalt spektrális viselkedés (15. ábra) a T≤300 K hőmérséklet-tartományban hasonló volt az alumínium-oxidnál kapottakhoz, ezért a felületi folyamatokat is hasonlóan képzelhetjük el: 206 K-en az etil-jodid molekulárisan adszorbeálódik, majd mintegy 263 K-től kezdődően felületi átalakulás történik, melyben egy etoxi jellegű átmeneti („E'”) formán keresztül etoxi csoportok képződnek. 373 K-423 K-től kezdődően új, az alumínium-oxidnál nem észlelt sáv szerkezetet alakult ki. Jellemző sávjai (2960, 2855, 1118, 1047 cm⁻¹) jól egyeznek a Tench és társai által MgO-on⁹¹, illetve az irodalomban más oxidokon metoxid-csoporttal azonosított sávokkal (6. táblázat), ezért azokat mi is ahhoz rendeljük.

MgO ^a (C ₂ H ₅ I, 473K)	MgO ⁹¹ (CH ₃ OH)	Al ₂ O ₃ ⁸⁴ (CH ₃ Cl)	Azonosítás ⁸⁴
2960	2920	2960	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2855	2860	2849	$\nu_s(\text{CH}_3)$
-	-	1475	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
-	-	1420	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1118	1114	1081	$\rho(\text{CH}_3)$
1047	1080	1055	$\nu(\text{CO})$

6. táblázat: A metoxi-csoport vibrációs sávjai (a: jelen munka).

Tench és társai csak nagyon gyenge sávokat találtak az 1450 cm^{-1} körüli CH_3 deformációs tartományban (mi ezeket egyáltalán nem észleltük, valószínűleg a kis intenzitásuk miatt). Ők az 1114 és az 1080 cm^{-1} -es sávokat két különböző koordinációjú metoxi csoporthoz rendelték.

373 K -től kezdődően többféle OH csoport képződését is megfigyeltük. Ezek arra utalnak, hogy a 300 K -en jelenlévő etoxi jellegű formák bomlása dehidrogéneződési lépéseket is tartalmaz. Minden bizonnyal a MgO nagyfokú bázikussága elősegíti ezt. Hasonlóan a bázikussággal magyarázható a CC kötés hasadása is, hiszen az etoxi-fragment CH_3 és CH_2 csoportja vagy a részlegesen dehidrogénezett részek két oxigén ionnal viszonylag erős kölcsönhatásba tudnak lépni, amely elegendően magas hőmérsékleten elősegíti a szakadást.

TiO₂: A TiO_2 -on végzett etil-jodid adszorpció esetében hasonló spektrális viselkedést észleltünk, mint az alumínium-oxid esetében, ezért a felületen lejátszódó folyamatokat az ottaniakkal analóg módon képzelhetjük el. 206 K -en molekuláris adszorpciót tapasztaltunk, hiszen a kapott sávok nagyon közel estek a gázfázisú etil-jodid irodalmi sávjaihoz (16. ábra és 4. táblázat). Az OH tartományban a különbségi spektrumon ezen a hőmérsékleten 3717 , 3688 , 3662 és 3645 cm^{-1} -nél negatív sávokat észleltünk, s pozitív sávokat 3518 és $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ -nél. Ebből következően az etil-jodid egy része H-híd kölcsönhatással kötődik a felületre. 206 K és 300 K között felületi átalakulás történik, melyet az 1392 és 1090 cm^{-1} -nél megjelenő új sávok, s a CH tartományban észlelt sáveltolódás jelez. Valószínűleg az alumínium-oxiddal kapcsolatban tárgyalt *E* forma alakul ki.

A gyengén kötött etil-jodid 373 K -en távozik el teljesen a felületről, amikor már hiányzik a spektrumról a $\text{C}_2\text{H}_5\text{I(a)}$ legintenzívebb sávja, az 1213 cm^{-1} -es. 300 K -től kezdődően az átmeneti *E* formából etoxid csoportok alakulnak ki a felületen (jellemző rezgéseiket 473 K -en ld. az 5. táblázatban), amelyek mintegy 573 K -ig voltak stabilisak.

Az OH tartományban 373 K és 473 K között a 3666 és 3642 cm^{-1} -es sávok növekedését észleltük. Ennek oka minden bizonnyal az, hogy a felületi etoxid csoportok részben dehidrogéneződnek a felületi oxigén ionok közreműködésével. Magasabb

hőmérsékleten az OH csoportok már nem stabilisak a felületen, hanem - minden bizonnyal víz formájában - eltávoznak, a TiO₂ redukálódását okozva.

5.3.2 Etanol adszorpció TiO₂-on

Az etil-jodid adszorpció hatására képződő etoxi-csoportok spektrális azonosításához hasznos az etanol adszorpció vizsgálata is, melynek során oxidokon az etanolból etoxid keletkezik, a TiO₂-on is^{92,93}. Az 1 Torr etanol 300 K-es adszorpciója, majd az azt követő szívatas után az OH tartományban méréseinkben észlelt széles 3431 cm⁻¹-es sáv azt bizonyítja, hogy a felületen még található H-híd kötéssel kapcsolódó molekuláris etanol (17. ábra). Ez a sáv csak a 423 K-es szívatas hatására tűnt el. Ezzel egyidejűleg az 1401 cm⁻¹-es sáv is eltűnt, tehát minden bizonnyal az is molekulárisan adszorbeálódott alkoholhoz tartozik. Az irodalommal egyezően⁹³ azt mondhatjuk, hogy ezen a hőmérsékleten már csak etoxid csoportok vannak a felületen, így a megmaradt sávokat ehhez a formához rendelhetjük.

Több szerző is feltételezte^{92,93}, hogy többfajta etoxi-csoport is van a felületen, s ebből ered az, hogy az 1200 cm⁻¹-1000 cm⁻¹ tartományban két-három sáv is van. Feltételezték egy, illetve két rács-kationhoz kötődő formát. Lehetséges, hogy a hőmérséklet emelésekor ebben a hullámszám-tartományban észlelt spektrális változások (az 1120 cm⁻¹-es sáv növekedése 473 K-ig, majd fokozatos csökkenése) a különböző típusú etoxi-csoportok egymásba alakulásának következményei.

Az OH tartományban már 300 K-től egészen 573 K-ig az eredeti OH sávok csökkenését tapasztaltuk, ami arra utal, hogy az etoxi-képződés OH fogyással jár. Érdekes, hogy 623 K-en, az etoxi-csoportok bomlásával egyidejűleg, OH növekedést észleltünk. Az OH képződéshez szükséges hidrogén minden bizonnyal az etoxi-csoportok bomlásából származik.

Az etanol adszorpcióból kapott etoxi-sávok jó spektrális egyezést mutatnak az etil-jodidos vizsgálatokban nyert, és etoxi-csoporthoz rendelt sávokkal (5. táblázat), így az azonosítást megerősítették.

5.3.3 Etil-jodid adszorpció Rh/SiO₂ katalizátoron

Az etil-jodid disszociációjából a Rh felületén előálló lehetséges szénhidrogén-formák (etil, di- σ és π -etilén, etilidin) jellegzetes infravörös sávjait a 7. táblázatban tüntettük fel.

Azon.	C ₂ H ₅		di- σ C ₂ H ₄		π -C ₂ H ₄		CCH ₃	
	Pt/SiO ₂ ⁷⁶ (C ₂ H ₅ Cl)	Rh/SiO ₂ ⁹⁴ (C ₂ H ₄ +H ₂)	Pt(111) ⁹⁵ (C ₂ H ₄)	Pt/SiO ₂ ⁹⁶ (C ₂ H ₄)	Pt/SiO ₂ ⁹⁶ (C ₂ H ₄)	Rh/Al ₂ O ₃ ⁹⁷ (C ₂ H ₄)	Rh(111) ⁹⁸ (C ₂ H ₄)	Rh/Al ₂ O ₃ ⁹⁹ (C ₂ H ₄)
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2959(gy)	2958(k)					2920(gy)	2939(gy)
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	2923(gy)	2939(k)	3000(gy)			3080(k)		
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2872(gy)						2880(k)	2885(k)
$2\delta_{as}(\text{CH}_3)$								2797(e)
$\nu_s(\text{CH}_2)$			2920(e)	2922(k)	3016(k)	2966(k)		
$\nu(\text{CC})/\delta(\text{CH}_2)$					1496(k)	1509(k)		
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$		1460(gy)					1420(gy)	1408(gy)
$\delta(\text{CH}_2)/\nu(\text{CC})$			1430(k)	1428(gy)		1222(e)		
$\delta_s(\text{CH}_3)$		1381(gy)					1337(e)	1342(e)
$\nu(\text{CC})$			1050(e)				1121(k)	1110(e)

7. táblázat: különböző szénhidrogén formák irodalmi vibrációs sávjai.

A 2% Rh/SiO₂ mintán 206 K-en 0,1 Torr etil-jodid adszorpció hatására ugyanazokat a molekulárisan adszorbeált etil-jodidra jellemző sávokat észleltük, mint az SiO₂ esetében (4. táblázat). E sávok a hőmérséklet emelésével csökkentek. A Rh hatásának tulajdonítható, hogy már 206 K-en megjelent egy gyenge sáv 1334 cm⁻¹-nél, amelyet a SiO₂-on végzett mérésben nem észleltünk. E sáv a hőmérséklet emelésével enyhén nőtt, és a végső, szobahőmérsékleten végzett szívatás után is megmaradt. Nagy valószínűséggel etilidinhez rendelhető, mert az irodalom alapján egybeesik CCH₃ legerősebb sávjával, a többi számba jöhető szénhidrogén forma pedig nem ad ott elnyelést (7. táblázat). Az etilidin második legintenzívebb 2880 cm⁻¹-es sávja egybeesik az etil-jodid egy rezgésével. Eléggye gyenge volt az 1334 cm⁻¹-es sáv, ezért érthető, hogy az etilidin többi, gyengébb elnyelését nem észleltük. Az etilidin megjelenéséből következik, hogy az etil-jodid már 206 K-en disszociál, és a keletkező etil csoportok tovább dehidrogéneződnek etilidinné.

1 Torr etil-jodid adszorpció hatására 300 K-en 2881, 2795, 1401 és 1338 cm⁻¹-nél intenzívebb etilidin sávokat kaptunk a 2% Rh/SiO₂ mintán. E sávok szívatás hatására

473 K-en tűntek el, amely hőmérséklet megfelel az etilidin irodalmi stabilitásának. A fenti sávok mellett 300 K-en 2983 és 2938 cm^{-1} -nél is észleltünk sávokat. Lehetséges, hogy a 2938 cm^{-1} -es intenzitásához az etilidin $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ rezgése is hozzájárul.

A 2983 és 2938 cm^{-1} -es sávok spektrálisan mind az adszorbeált etil-jodiddal, mind etil-, mind pedig etoxi-csoportokkal azonosíthatók. A három lehetséges forma közötti választáshoz figyelembe kell venni, hogy a 2983 cm^{-1} -es sáv még a 673 K-es szívatással szemben is stabilisnak mutatkozott. Ennek alapján valószínűbb, hogy etoxi csoporthoz tartoznak. Az etil-jodid ugyanis ezen a hőmérsékleten már deszorbeálódik a SiO_2 felületéről, a Rh-on pedig már 206 K-en etilidint észleltünk, ami arra utal, hogy ott az etil-jodid, illetve a belőle képződő etil-csoportok már sokkal alacsonyabb hőmérsékleten továbbalakulnak. Úgy tűnik, hogy a Rh elősegíti a SiO_2 -on az etoxi-csoportok képződését, emiatt arra gondolhatunk, hogy az vagy a Rh felületen képződött etil-csoportoknak az oxidra vándorlásával alakul ki, vagy pedig a Rh krisztallitok és az oxid határfelületén megy végbe az etil-jodid disszociációja, a képződő etil-csoport pedig a felületi oxigén atomokhoz kapcsolódik.

Emlékeztetünk rá, hogy az Al_2O_3 , MgO és TiO_2 felületén az etil-jodid disszociációjában és az etoxi-képződésben valószínűleg nagy szerepe van a felületen található Lewis savas és bázikus helyeknek. A SiO_2 azonban kovalens jellegű oxid, így Lewis savassága és bázikussága kicsi, emiatt – mérési körülményeink mellett – nem képes a Rh jelenléte nélkül disszociációra készíteni az etil-jodidot.

5.4 Következtetések

- 1) Az etil-jodid 206 K-en molekuláris formában adszorbeálódik a vizsgált oxidok felületén.
- 2) A hőmérséklet emelkedésével, az alkalmazott mérési körülmények mellett az etil-jodid molekulárisan, kemisorbeált felületi forma hátrahagyása nélkül távozik a SiO_2 felületéről.
- 3) Az Al_2O_3 , MgO és a TiO_2 felületén az etil-jodid mintegy 250 K-től egy etoxi-jellegű átmeneti formává alakul, amely még valószínűleg erős kölcsönhatásban van a felületi

jód atomokkal is. E forma szobahőmérséklet fölött az Al_2O_3 -on és a TiO_2 -on etoxi-csoportokká alakul, amelyek 523 K-573 K-ig stabilisak.

- 4) A MgO bázikussága miatt annak felületén 373 K-423 K-tól a CC kötés hasadásával felületi metoxi-csoport alakul ki, amely 623 K-ig stabilis.
- 5) A Rh/SiO₂ felületén 206 K-tól az etil-jodid disszociációt szenved és – valószínűleg etil köztiterméken keresztül – etilidinné alakul, mely 373 K-ig stabilis.

6. Összehasonlító vizsgálatok a dimetil-éter és különböző platina-fém katalizátorok kölcsönhatásáról

6.1 Bevezetés

Komoly erőfeszítések történnek azzal a céllal, hogy olyan alternatív üzemanyagokat találjunk, amelyeknek kisebb a szennyezőanyag kibocsátása. Nemrég derült ki, hogy a dimetil-éter (DME) kevés vízzel és metanollal vegyítve kitűnő hatásokkal hasznosítható a hagyományos motorokban^{100,101}. Teljesen korommentesen ég, a NO_x kibocsátása kicsi, könnyedén teljesíti a California 1998 emissziós normákat. Kevesebb csökkenést észleltek a szén-monoxid és a szénhidrogének területén: a víz és metanol tartalomtól függően a CO kibocsátás még nőhet is¹⁰⁰. Egyre szigorúbb törvényekkel találkozunk az autók kipufogógázaival kapcsolatban, emiatt a katalizátorok használata valószínűleg a DME mint üzemanyag alkalmazása esetén is megmarad. Ebből a megfontolásból vizsgáltuk meg a DME és hordozós Pt-fém katalizátorok kölcsönhatását.

A DME viszonylag nehezen lép reakcióba fémfelületekkel. 100 K-en molekulárisan adszorbeálódik a Pt(111), Cu(100) és Al(111) felületeken, majd átalakulás nélkül deszorbeálódik^{102,103}. Polikristályos palládiumon 300 K-en a dimetil-éter CO-ra és H-re bomlik¹⁰⁴. A DME és a Rh(111) kölcsönhatását csoportunk vizsgálta HREELS módszerrel¹⁰⁵. Alacsony hőmérsékletű adszorpció esetén csak asszociatív adszorpciót illetve deszorpciót észleltek, azonban teljesen más viselkedést tapasztaltak, ahogy az adszorpció hőmérsékletet 250-300 K-re emeltük. Ebben az esetben HCO és/vagy CH_xOCH_x formákat azonosítottak, amelyek magasabb hőmérsékleten CO-ra és H₂-re bomlottak. Molekulárisan adszorbeálódott dimetil-éterre, metil- vagy metoxi-csoportokra jellemző HREELS sávokat nem észleltek.

Nagyon kevés irodalmi adat van a DME és oxidok kölcsönhatásáról. Alumínium-oxidon történt adszorpcióját Yakerson és társai¹⁰⁶, illetve Chen és társai¹⁰⁷ vizsgálták infravörös spektroszkópiával. Azt találták, hogy 150 K-en a DME a hidroxil csoportokkal

való H-híd köcsönhatással kötődik az Al_2O_3 felületre. Az adszorbeált réteget $T > 250$ K-re fűtve a DME egy része deszorbeálódik, másik része pedig fokozatosan metoxi-csoportokká alakul¹⁰⁷.

6.2 A dimetil-éter adszorpciója alumínium-oxid hordozós Pt-fém katalizátorokon

Méréseinkben előkezelésként 30 perc 773 K-es oxidációt (100 Torr O_2 -ben), 15 perc szívatást 773 K-en, majd 60 perc 773 K-es redukciót (100 Torr H_2 -ben) alkalmaztunk. Ezután 30 perc szívatást végeztünk 773 K-en, majd a mintát a kívánt hőmérsékletre hűtöttük. Először különböző, Al_2O_3 hordozós Pt-fém katalizátorokat vizsgáltunk, majd pedig a hordozóhatást a Rh esetében.

A katalizátorok diszperzítését 300 K-es hidrogén adszorpcióval mértük, az adatokat a 8. táblázat tartalmazza.

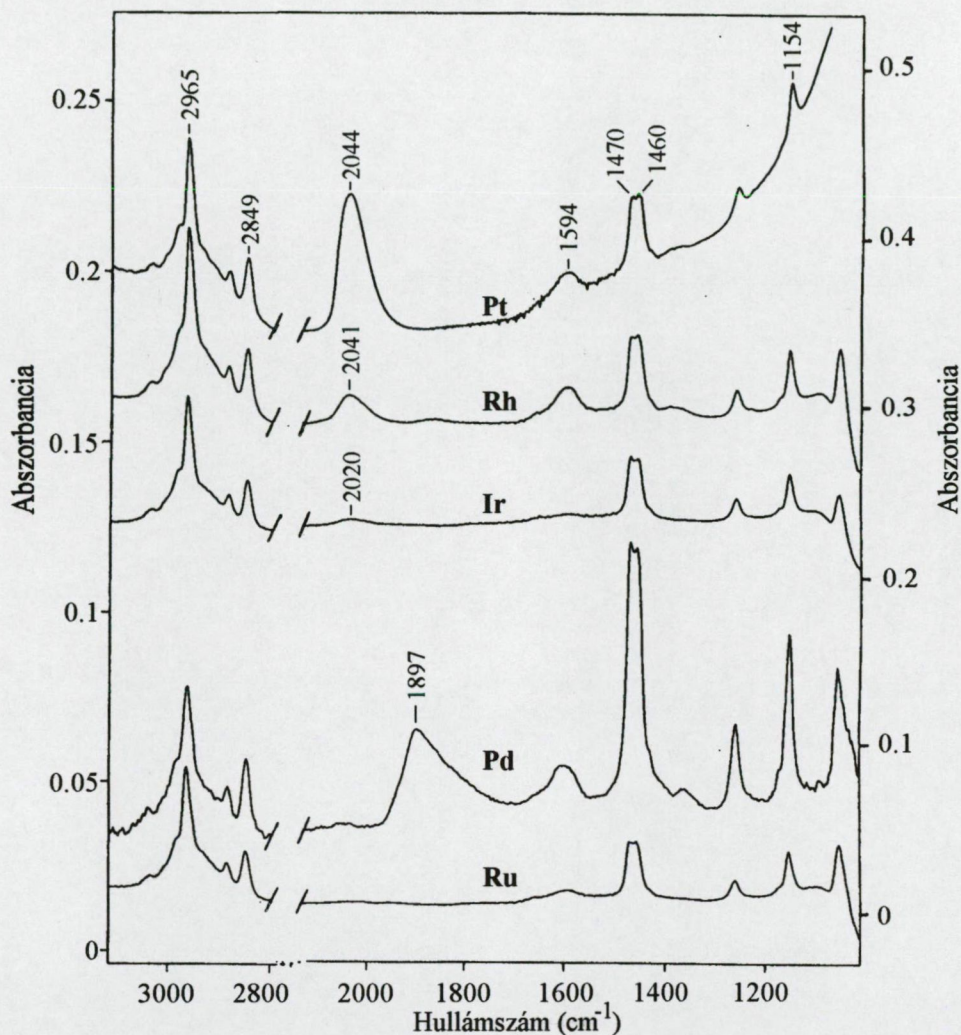
Katalizátor	Diszperzítés (%)	Katalizátor	Diszperzítés (%)
1%Pd/ Al_2O_3	23.2	1%Rh/ Al_2O_3	38.3
1%Ru/ Al_2O_3	5.5	1%Rh/ TiO_2	4.4
1%Pt/ Al_2O_3	41.3	1%Rh/ SiO_2	45.5
1%Ir/ Al_2O_3	75.5	1%Rh/MgO	4.8

8. táblázat: A vizsgált Pt-fém katalizátorok H_2 adszorpcióval meghatározott diszperzítései

A DME kölcsönhatását az alumínium-oxiddal illetve a hordozott Pt-fémekkel FTIR spektroszkópiával vizsgáltuk. Az alumínium-oxid hordozón általunk kapott infraszpektrumok összhangban állnak Chen és társai eredményeivel¹⁰⁷: 120 K-en a gázfázisú dimetil-éteréhez nagyon közel álló sávokat kaptunk (9. táblázat), majd mintegy 200 K-230 K-től metoxi-képződésre utaló markáns spektrális változásokat észleltünk. A metoxi-csoportok képződésére a 2960, 2848, 1470, 1440, 1158 és 1059 cm^{-1} -nél megjelenő sávok utaltak.

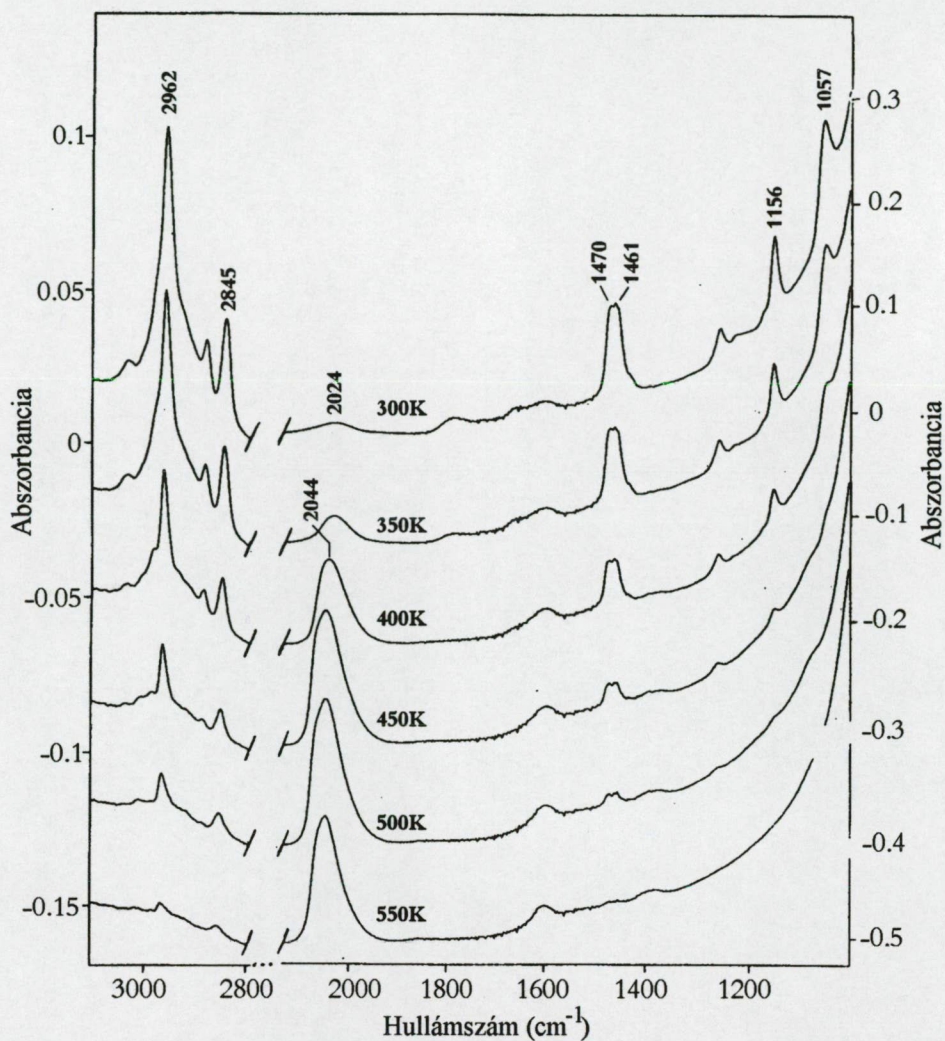
Hasonló méréseket végeztünk Al_2O_3 hordozós platinafémeken is. Úgy tűnik, hogy az 1% fém jelenléte nem befolyásolja jelentősen a metoxid csoportok kialakulását a dimetil-éterből, ami nem meglepő, ha figyelembe vesszük az alumínium-oxid nagy

fajlagos felületét. Új jelenség volt azonban, hogy 300 K-en és a fölött CO sávokat észleltünk. E CO sávok helye a fémtől függően más és más volt. A legnagyobb sávokat a Pt esetében észleltük, míg a legkisebbeket a Ru esetében (20. ábra).



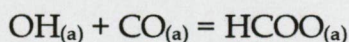
20. ábra: 10 Torr DME szobahőmérsékleten, alumínium-oxid hordozós Pt-fém katalizátorokon történt adszorpciója, majd szivattyúzás mellett 400K-re fűtés utáni spektrumok. Alap kivonva.

A CO sávok intenzitásai, fémtől függetlenül, 500 K körül maximumot mutattak. Az infrasppektrumok változását a Pt/ Al_2O_3 katalizátor felfűtése során a 21. ábrán láthatjuk.



21. ábra: 10 Torr DME szobahőmérsékleten történt adszorpciója Pt/Al₂O₃ katalizátoron, majd szivattal mellett felfűtés. Alap kivonva.

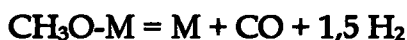
A 350-400 K körül megjelenő gyenge, de stabil 1595 és 1365 cm⁻¹ -es sávok felületi formiát kialakulását jelzik. Korábbi, H₂, CO és CO₂ keverékére vonatkozó eredmények alapján¹⁰⁸, továbbá mert ez a forma kevésbé stabilis Pt-fémeken¹⁰⁹, nagyon valószínűnek tűnik, hogy a formiát az alumínium-oxid hordozóhoz kötődik és a terméként jelenlévő H₂, CO és az OH csoportok reakciójából jön létre:



Csoportunkban áramlásos körülmények között vizsgáltuk a dimetil-éter alumínium-oxid hordozós Pt-fém katalizátorokon történő bomlásából képződött termékeket is¹¹⁰. Mérhető bomlást 523 K-tól tapasztaltunk. Katalitikus hatásukat tekintve az egyes Pt-fémek nagyon eltérőek voltak. A legnagyobb és állandó aktivitást az alumínium-oxid

hordozós Pd és Pt mutatták. A Rh, Ir és Ru esetében azonban a bomlás mértéke 30-50 perc alatt nagyon alacsony értékre esett (1-3%). A bomlás fő termékei H₂, CO és CH₄ voltak, de nagyon kis mennyiségben metanol, etán és propán is képződött.

Az infravörös spektroszkópiai eredmények alapján a DME bomlását a vizsgált alumínium-oxid hordozós Pt-fém katalizátorokon úgy értelmezhetjük, hogy az alumínium-oxidról a metoxi-csoportok a fémmre vándorolnak, ahol szén-monoxidra és hidrogénre bomlanak:



Közvetlenül a fémen is végbemehet azonban a DME bomlása. Rh(111)-en végzett mérések ugyanis azt mutatták, hogy 300 K fölött a Rh erős kölcsönhatásba lép a dimetil-éterrel, melynek eredményeként CO-ra és H₂-re bomlik¹⁰⁵. Azt tapasztaltuk továbbá, hogy a DME a Rh/SiO₂-n is bomlik (kicsivel lassabban, mint a Rh/Al₂O₃-n), annak ellenére, hogy a Rh/SiO₂ felületén csak nagyon kicsi metoxi-sávokat találtunk. Mindezek azt sugallják, hogy hordozós fémeken a DME bomlásának fő útja magán a fémfelületen történő adszorpció illetve bomlás.

6.3 A dimetil-éter kölcsönhatása hordozós Rh katalizátorokkal

Annak érdekében, hogy a disszociációt elkerüljük, a dimetil-étert (2 Torr) 110-130 K-en engedték a Rh/Al₂O₃, Rh/SiO₂, Rh/TiO₂ és Rh/MgO katalizátorokra. Ezután az infracellát leszívattuk, s a mintát folyamatos szívás mellett fűtöttük fel magasabb hőmérsékletre. A DME jelenlétében a gázfázisú dimetil-éter jellegzetes sávjait észleltük (9. táblázat). A szívás után 120-140 K-en enyhén eltérő helyzetű sávokat észleltünk a különböző mintákon.

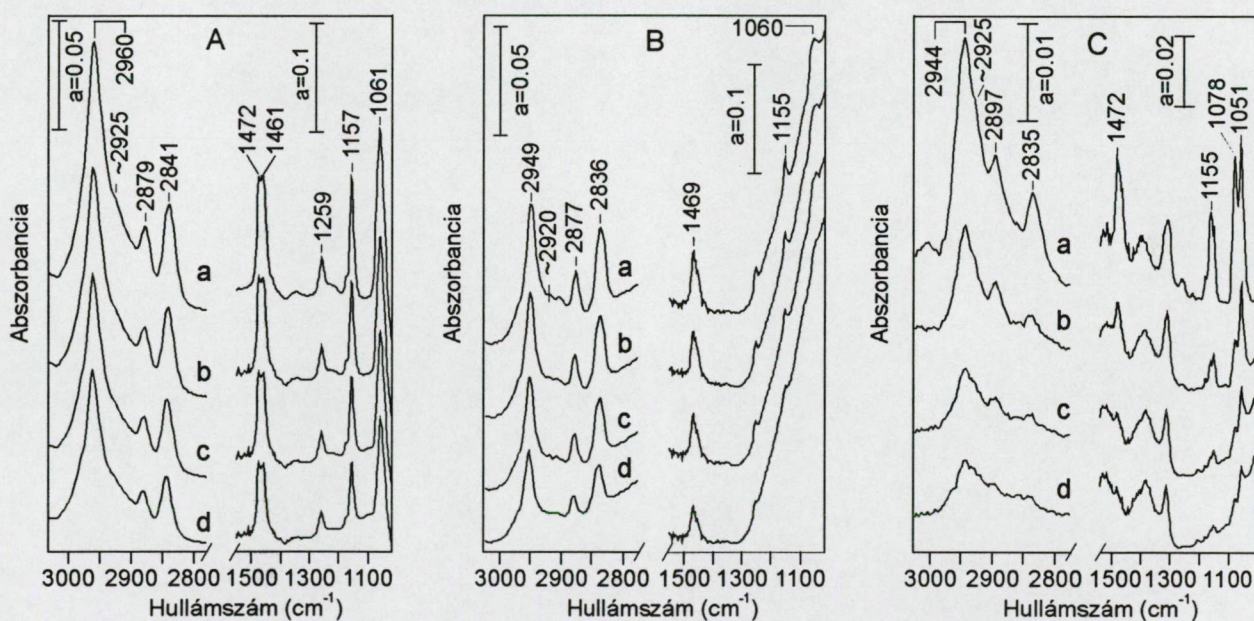
9. táblázat: A gázfázisú és a hordozókon adszorbeált DME vibrációs sávjai.
(Összehasonlítául feltüntettük a metoxi-csoportok irodalmi azonosítását is alumínium-oxidon.)

Azonosítás	(CH ₃) ₂ O _(g) ^a	(CH ₃) ₂ O/ Al ₂ O ₃ ^b	Al ₂ O ₃ ^c	TiO ₂ ^c	MgO ^c	CH ₃ O _(a) / Al ₂ O ₃ ⁸⁴
v _{as} (CH ₃)	2996	2984	2962	2952	2938	2960
v _{as} (CH ₃)	2925	2922				
2δ(CH ₃)	2887	2890				
2δ(CH ₃)		2872	(2883)	(2880)	(2895)	
v _s (CH ₃)	2817	2821	2845	2839	2835	2849
δ _{as} (CH ₃)	1470	1477	1473	1471	1465	1475
δ _{as} (CH ₃)	1456	1459	1458	1458		1420
γ(CH ₃)	1244	(1252)	(1261)	(1255)		
γ(CH ₃)	1179	1166	1157	1154	1155	1081
v(CO)	1102	1092	1060	1059	1058	1055

a: gázfázisú DME¹¹¹

b: molekulárisan adszorbeált DME Al₂O₃-on 150 K-en¹⁰⁷

c: DME adszorpciót követően a minta 290 K-re fűtése után (jelen munka)



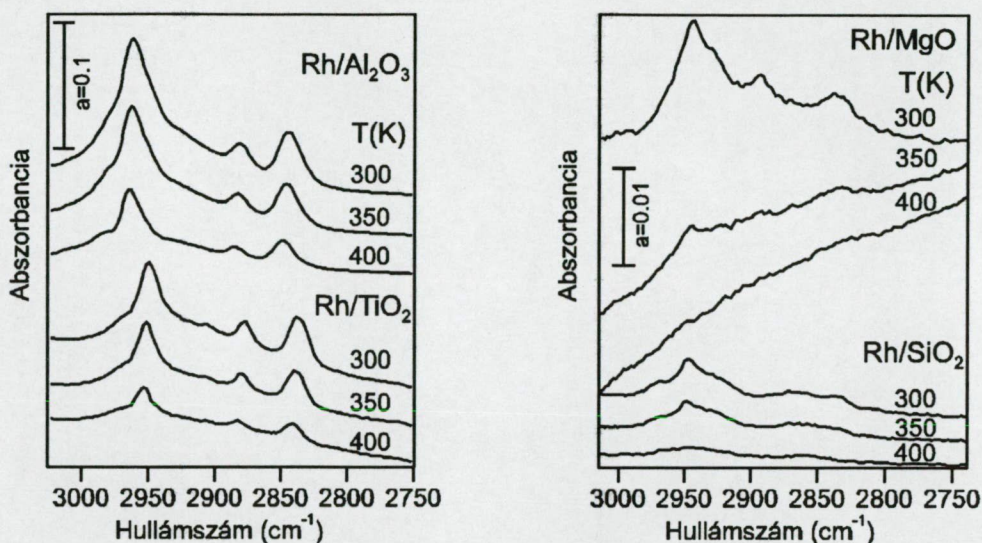
22. ábra: 130 K-en végzett DME adszorpció utáni infraszpektrumok a hőmérséklet függvényében folyamatos szívás mellett hordozós Rh katalizátorokon: (A) Rh/Al₂O₃; (B) Rh/TiO₂; (C) Rh/MgO. (a) 200 K, (b) 220 K, (c) 250 K, (d) 300 K. Alap kivonva.

A minta szívás mellett történt felfűtésekor a Rh/Al₂O₃ esetében az első, új felületi forma kialakulására utaló spektrális változás 200 K-en következett be (22.A ábra), ahol 2960, 2879, 2841, 1472, 1461, 1259, 1157 és 1061 cm⁻¹-nél észleltünk adszorpciós sávokat. A mintát tovább melegítve 300 K-re e sávok enyhe csökkenését tapasztaltuk, melyek eltértek

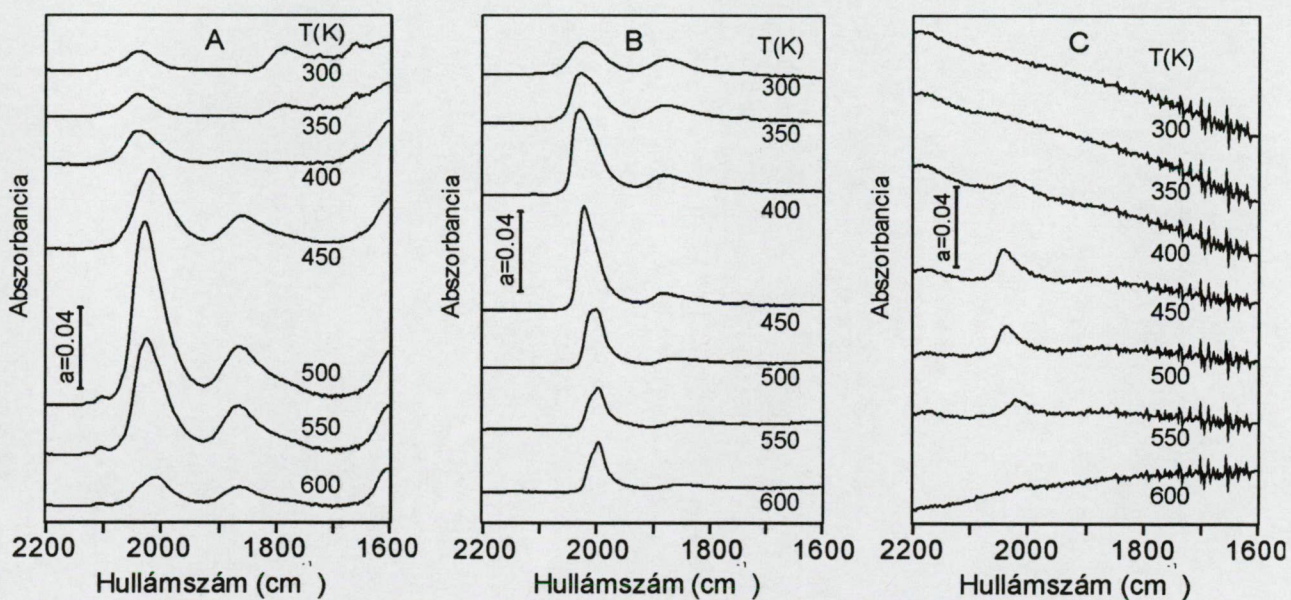
a molekulárisan adszorbeált DME sávjaitól, és jó egyezést mutatnak a metoxi-csoportok irodalmi sávjaival (9. táblázat). Hasonló mérést végeztünk Al_2O_3 -on is, ahol csaknem teljesen azonos sávokat kaptunk a $T < 300$ K-es tartományban (9. táblázat).

Hasonló spektrális viselkedést tapasztaltunk a Rh/TiO_2 és a Rh/MgO esetében is, azzal a különbséggel, hogy az előálló új sávok intenzitása kisebb volt (különösen a Rh/MgO -nál), és a sávok kissé alacsonyabb hullámszámoknál jelentek meg (22.B és C ábra), mint a $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ esetében. A mérést Rh-ot nem tartalmazó TiO_2 , illetve MgO mintákon elvégezve, nem találtunk eltérést a Rh-os mintákhoz képest a $T < 300$ K hőmérséklet-tartományban. A Rh/SiO_2 esetében 130-150 K-en a molekulárisan adszorbeált DME sávjait észleltük, amelyek a 300 K-re történt felfűtés során fokozatosan csökkentek, majd eltűntek, anélkül, hogy eközben pozíciójukban változás állt volna be.

A következő mérésekben a dimetil-éter adszorpcióját (10 Torr) 300 K-en végeztük, majd a mintát szívatas mellett fűtöttük magasabb hőmérsékletre. A CH nyújtási és deformációs tartományban (a Rh/SiO_2 kivételével) 300 K-en ugyanazokat a metoxid sávokat észleltük, mint amikor a mintát alacsony hőmérsékletű DME adszorpció után fűtöttük 300 K-re (23. ábra). Ezen kívül a CO tartományban gyenge sávot észleltünk 2020-2040 cm^{-1} -nél is (24. ábra). A $T > 300$ K-re fűtés hatására a CH nyújtási és a deformációs tartományban észlelt sávok fokozatosan csökkentek. Ezzel párhuzamosan a CO sávok növekedtek, intenzitásuk 500 K-en volt maximális, ennél magasabb hőmérsékleten fokozatosan csökkentek. A Rh/SiO_2 esetében 300 K-en a dimetil-éter adszorpció után gyenge, molekulárisan adszorbeált dimetil-éterhez rendelhető sávokat kaptunk. A mintát 350-400 K-re fűtve 2859 és 2947 cm^{-1} -nél nagyon gyenge sávok jelentek meg, továbbá egy CO sávot is észleltünk.



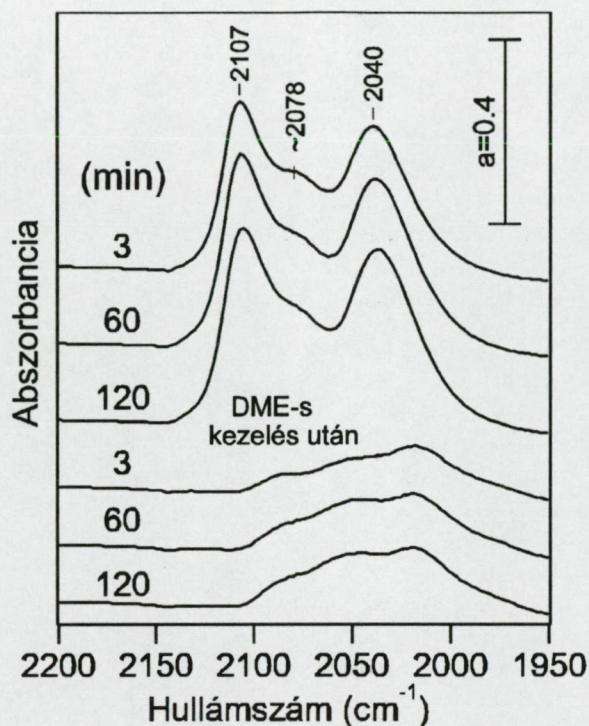
23. ábra: 300 K-en, hordozós Rh katalizátorokon végzett DME adszorpció után szívatas melletti felfűtés. Alap kivonva.



24. ábra: CO sávok képződése 300 K-es DME adszorpciót követően, szívatas melletti felfűtés során hordozós Rh katalizátorokon: (A) Rh/Al₂O₃; (B) Rh/TiO₂; (C) Rh/SiO₂. Alap kivonva.

Ahogy korábban említettük, a Rh/Al₂O₃ katalizátor – az alumínium-oxid hordizós Pt és Pd katalizátorokkal ellentétben – gyorsan lemérgeződött a DME bontása során¹¹⁰. E folyamat okainak mélyebb megértése érdekében szén-monoxid adszorpciót végeztünk a frissen előkezelt, és az 523 K-en 90 percig DME-vel kezelt Rh/Al₂O₃ katalizátoron (25. ábra). A frissen előkezelt mintán intenzív CO sávokat kaptunk 2107 és 2040 cm⁻¹-nél, illetve egy gyengébbet 2078 cm⁻¹-nél. A dimetil-éterrel történt kezelés után kapott CO

sávok intenzitása sokkal kisebb volt, és a sávok kicsit alacsonyabb hullámszámoknál jelentkeztek. A szén-monoxid sávokban még hosszú CO adszorpciós idő hatására sem történt változás.

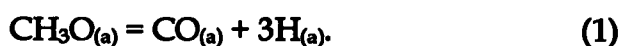


25. ábra: 120 perc CO adszorpció (10 Torr) a frissen előkezelt és az 523 K-en 90 percig DME-ben kezelt Rh/Al₂O₃ mintán. A CO gáz és az alap spektruma kivonva.

A hordozós Rh katalizátorokon kapott infravörös spektroszkópiai eredmények értelmezéséhez hasznosak a hordozó oxidokra vonatkozó DME adszorpciós vizsgálatok eredményei. A fontosabb abszorpciós sávok és azonosításaik a 9. táblázatban láthatók. A vizsgált oxidokon (a SiO₂ kivételével) a DME 200 K körül metoxi-csoporttá alakul. Ezt a folyamatot Al₂O₃-on először Chen és társai mutatták ki¹⁰⁷. A DME fenti átalakulását a 2922, 2821 és 1092 cm⁻¹-es sávok eltűnése és a 2962, 2848 és 1059 cm⁻¹-es sávok megjelenése bizonyította¹⁰⁷. A dimetil-éter szobahőmérsékletű adszorpciójakor a vizsgált oxidokon ez az átalakulás pillanatszerűen megtörtént. A szilícium-dioxid kivételt képezett, ugyanis ez kevésbé hajlamos a metoxi-képzésre. Az adszorbeált dimetil-étert 350-400 K-re fűtve azonban 2859 és 2947 cm⁻¹-nél jelentek meg sávok, amelyek jól egyeznek a SiO₂-on metanol adszorpcióval létrehozott metoxi-csoport irodalmi sávjaival (2860,

2956 cm⁻¹)^{112,113}. Ennek alapján azt mondhatjuk, hogy a metoxi-képződés dimetil-éterből - meglehetősen kismértékben - végbemegy a SiO₂-n is.

Az 1% Rh jelenlétében a 110-290 K hőmérséklet-tartományban hasonló spektrális viselkedést tapasztaltunk (22. ábra), következésképpen a Rh jelenléte nem befolyásolja a metoxi-csoportok képződését. Ez nem meglepő, ha figyelembe vesszük a hordozó oxidok nagy felületét. Amikor a DME adszorpcióját 300 K-en végeztük, majd a mintát szívatas mellett fűtöttük fel, a metoxi sávjai mellett CO sávok jelentek meg 2020-2041 cm⁻¹-nél az összes Rh-os mintánál (24. ábra). E sávok intenzitása 450-500 K-ig nőtt, miközben a metoxi-sávok intenzitása csökkent (23. ábra). Ez azt sugallja, hogy az oxidokon lévő metoxi-csoportok a Rh-ra vándorolnak, majd elbomlanak



Nem zárható ki, hogy a Rh-on magán is van egy kevés metoxi, azonban metanol adszorpciójából ismert, hogy Rh(111)-en a metoxi csak szűk hőmérséklet-tartományban stabilis, már 300 K alatt elbomlik^{114,115}.

A DME bomlásának egy másik lehetséges útja a CH_x-O-CH_x átmeneti formává történő részleges dehidrogéneződés, amely azután tovább bomlik CH és HCO formákon keresztül hidrogénre, szén-monoxidra és szénre. A DME 250K feletti adszorpciójából Rh(111) felületen csoportunk vizsgálati alapján CO és H₂ képződik, metán azonban nem¹⁰⁵. HREELS-el a felületen η²HCO formát azonosítottak¹⁰⁵, ami tovább bomlik szén-monoxidra és hidrogénre. Metoxira jellemző elnyelések nem voltak észlelhetők. Ezek alapján feltételezték, hogy Rh(111)-en a DME bomlása részleges dehidrogéneződéssel kezdődik, a CH₃ és CH₃O-ra történő hasadás csak másodlagos, nem észlelhető folyamat.

Jelen esetben azonban, amikor nagyobb nyomásokon dolgozunk, és a hordozó is jelen van, valószínűleg a



reakció az elsődleges, hiszen a termékek között jelentős mennyiségű metán is van¹¹⁰, továbbá a dimetil-éter metoxi-csoportokká alakul a hordozókon.

Érdekes vonása a Rh/Al₂O₃-nak, hogy – a Pt/Al₂O₃ és a Pd/Al₂O₃-al ellentétben – a DME bomlásában gyorsan lemérgeződik. A mérgeződés lehetséges okai:

- (i) a Rh aktív felületét erősen kötött formák blokkolják,
- (ii) a Rh agglomerizálódik, melynek következtében felülete lecsökken,
- (iii) a Rh kristallitok és a hordozó határfelülete, amely a DME aktiválásában különlegesen hatékony, dezaktiválódik.

A friss és a használt Rh/Al₂O₃ mintán végzett CO adszorpciós inframérések azt mutatták, hogy a használt mintán a CO kevésbé tud kötődni (25. ábra). Ezenkívül, míg a friss mintán a CO adszorpció hatására intenzív, az iker formára (Rh¹(CO)₂) jellemző sávpárt észleltünk 2107 és 2040 cm⁻¹-nél, addig a használt mintánál az iker formára jellemző sávpár sokkal gyengébb volt. Ez a Rh kristallitok agglomerizációját, s az ennek folytán bekövetkező dezaktiválódást támasztja alá^{116,117}. Korábban igazolódott, hogy az iker forma a Rh kristallitok CO által indukált szétesésével jön létre¹¹⁶⁻¹¹⁸.

TPD és TPR mérések is történtek 2 óra 523 K-en végzett DME bontás után. A TPD mérésekben a CO mellett viszonylag nagy mennyiségű H₂-t és kevesebb metánt is észleltünk. Az észlelt hidrogén és metán minden bizonnyal a felületen lévő erősen kötött szénhidrogén-formáktól származik, amelyeknek szintén szerepe van a katalizátor dezaktiválódásában. A TPR mérések felületi szén képződését mutatták. A Rh esetében sokkal több keletkezett, mint a Pt-n és a Pd-on¹¹⁰.

6.4 Következtetések

- 1) A hordozós Pt-fém katalizátorokon a dimetil-éter adszorpciójából a hordozóhoz kötött metoxi-csoportot észleltünk. A metoxi mennyisége az Rh/Al₂O₃, Rh/TiO₂ és a Rh/MgO esetében sokkal nagyobb volt, mint a Rh/SiO₂-n.
- 2) 300 K-en és magasabb hőmérsékleteken a dimetil-éter bomlásából származó, a fémhez kötött szén-monoxidot mutattunk ki. A szén-monoxid mennyisége 500K-en maximális.
- 3) A Rh gyors lemérgeződését a bomlás során keletkező erősen kötött formáknak a fémfelületen történő felhalmozódása okozza.

7. Kisszénatomszámú szénhidrogének adszorpciója Mo₂C/SiO₂ katalizátoron

7.1 Bevezetés

Nemrég kiderült, hogy a Mo₂C/ZSM-5 aktív katalizátora a metán benzollá történő közvetlen átalakításának^{43-44,119-120}. Hasonló eredmények adódtak, ha MoO₃/ZSM-5 volt a kiindulási anyag^{39,40,42}, mivel a MoO₃ a magas hőmérsékletű reakcióban Mo₂C-á alakul át^{43-44,119-120}, ami jól kimutatható NEXAFS-al, vagy XPS-el. Az az elképzelés alakult ki, hogy a Mo₂C elsődleges szerepe a metán aktiválása, melyből CH₃ és/vagy CH₂ csoportok képződnek, továbbá ezek kapcsolódásának elősegítése, melyből etán és etilén képződik. E vegyületek oligomerizációja és aromatiszációja aztán a ZSM-5-ön zajlik. Ezt követő tanulmányokból kiderült, hogy a Mo₂C az etán és a propán aromatiszációját is promotálja^{121,122}.

Az átmenetifém-karbidokban a szén atomok a fémrács intersticiális helyeire épülnek be. Stabil karbidokat a 3d elektronszerkezetű fémek képeznek, illetve a 4d és 5d elektronszerkezetű fémek közül a periódusos rendszer bal oldalán elhelyezkedők. Az átmenetifém-karbidok különleges fizikai és kémiai tulajdonságokkal bírnak, melyek ötvözik a kovalens és az ionos kristályok illetve az átmenetifémek tulajdonságait^{123,124}. A kovalens kristályokhoz hasonlóan nagyon kemények, az ionos kristályokhoz hasonlóan magas a forráspontjuk, az elektromos és mágneses tulajdonságaik pedig a fémekéihez állnak közel. Kedvező fizikai tulajdonságaik miatt egyik alkalmazási területük az anyagtudomány, azonban gyakran különleges katalitikus sajátságokkal is bírnak. Számos példa van rá a katalitikus szakirodalomban, hogy aktivitásban, szelektivitásban és a katalizátormérgekkel szembeni ellenállóképességükben felülmúlják az adott fémet, amelyből származnak^{124,125,126}. E munkák nagy részét Levy és Boudart úttörő munkája inspirálta¹²⁷, akik bemutatták, hogy a volfrám-karbidok jónéhány katalitikus reakcióban a Pt-hoz hasonló viselkedést mutatnak. Az átmenetifém-karbidok katalitikus

tulajdonságairól alapos összefoglalásokat olvashatunk¹²⁴⁻¹²⁶. Általánosságban a hidrogenolízis, a hidrogénezés, a dehidrogénezés, az izomerizáció és a kéntelenítési reakciók területén mutattak nagyon jó katalitikus aktivitást. Az egyik kezdeti célkitűzés az volt, hogy a drága Pt-fém katalizátorokat kiváltsuk. A Pt-fémekhez hasonló, vagy esetenként még nagyobb katalitikus aktivitásuk mellett a karbid katalizátorok gyakran sajátos reakcióutakat és kedvezőbb szelektivitásokat eredményeztek^{124-126,128}. Egy másik potenciális előnyük, hogy a Pt-fémeknél kevésbé érzékenyek a kén és a nitrogén tartalmú szennyezésekre^{124-126, 129-130}.

Az átmenetifém-karbidokat egyedi tulajdonságaik miatt a felülettudomány módszereivel is kiterjedten vizsgálták, különösen a vanádium-, a molibdén- és a volfrám-karbidokat¹³¹. E vizsgálatokban is számos példát találtak arra vonatkozóan, hogy az átmenetifém-karbidok sok tekintetben hasonlóak a Pt-fémekhez. Wang és társai¹³² CO adszorpciójakor RAIRS-al Mo₂C-on 2057-2072 cm⁻¹-nél egyetlen CO sávot észleltek, ami egybeesik a Pt-fémeknél jól ismert lineáris CO-ra jellemző sávval.

Frühberger és Chen az etilén adszorpcióját vizsgálták tiszta és karbidizált Mo(110) felületeken¹³³. A tiszta molibdén felülettel az etilén már 80 K-en erős kölcsönhatásba lépett és felületi acetilénre alakult, amely magasabb hőmérsékleten tovább bomlott szénre és hidrogénre. A karbidizált Mo(110)-on azonban az etilén kémiája hasonló volt a Pt-fémekéhez (4. fejezet, irodalmi előzmények): 80 K-en az etilén molekulárisan, di-σ formában kötődött a felületre, majd 260 K-től etilidinné (CCH₃) alakult. Az etilidin termikus stabilitása is megegyezik a Pt-fémeken észleltekkal: karbidizált Mo(110)-on is 350 K-től bomlik. (Összehasonlításként az etilidin a Pt(111) felületen⁹⁵ 340-415 K-ig, a Ru(0001) felületen¹³⁴ 280-360 K-ig, az Ir(111) felületen¹³⁵ pedig 180-300 K-ig stabilis.)

Chen és Frühberger vizsgálták ciklohexén kölcsönhatását tiszta és karbidizált Mo(110)-al¹³⁶. Míg a tiszta Mo(110) esetében egyáltalán nem észleltek benzolképződést, hanem a ciklohexén teljesen lebomlott szénre és hidrogénre, addig a karbidizált Mo(110) esetében nagy mennyiségű benzol képződött, hasonlóan a Pt(111) felületen kapottakhoz¹³⁷.

Fontos, hogy a grafit jellegű felületi szén nem tudja a Mo(110) katalitikus tulajdonságait a fent leírt módon megváltoztatni.

Csoportunk nemrégiben vizsgálta a CH_2I_2 , CH_3I és az $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ adszorpcióját és disszociációját a Mo_2C felületén, továbbá a képződött szénhidrogén formák reakcióit^{138,139}. Míg a CH_2 és CH_3 csoportok a Pt fémeken gyorsan lebomlanak, és csak kevés C_2 termék keletkezik¹⁴⁰, addig a Mo_2C -on sokkal nagyobb valószínűséggel lezajlik a kapcsolódásuk is. Meglepő módon a CH_3 csoportok és a Mo_2C kölcsönhatásakor etilén is keletkezik, amit Pt fémeken egyáltalán nem észleltek¹⁴⁰. Az etil-csoport viselkedése ezzel szemben nem nagyon különbözött a Pt fémeken és a Mo_2C -on¹³⁹: a C-C kötés mindkét típusú felületen érintetlen maradt.

Tudomásunk szerint a hordozós Mo_2C katalizátorok és szénhidrogének kölcsönhatását infravörös spektroszkópiával még senki sem vizsgálta, ezért hiánypótlónak tűnt, hogy megvizsgáljuk az etilén, propilén és a propán adszorpcióját hordozós $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátoron. Ezenkívül e szénhidrogének a metán aromatiszációja során átmenetileg képződhetnek, így az aromatiszáció mechanizmusának mélyebb megértéséhez is remélhetőleg hozzájárulnak e vizsgálatok. Azért választottuk a SiO_2 -ot hordozónak, mert az meglehetősen inert, ezért arra számítottunk, hogy nem lép erős kölcsönhatásba a vizsgált adszorbeátumokkal.

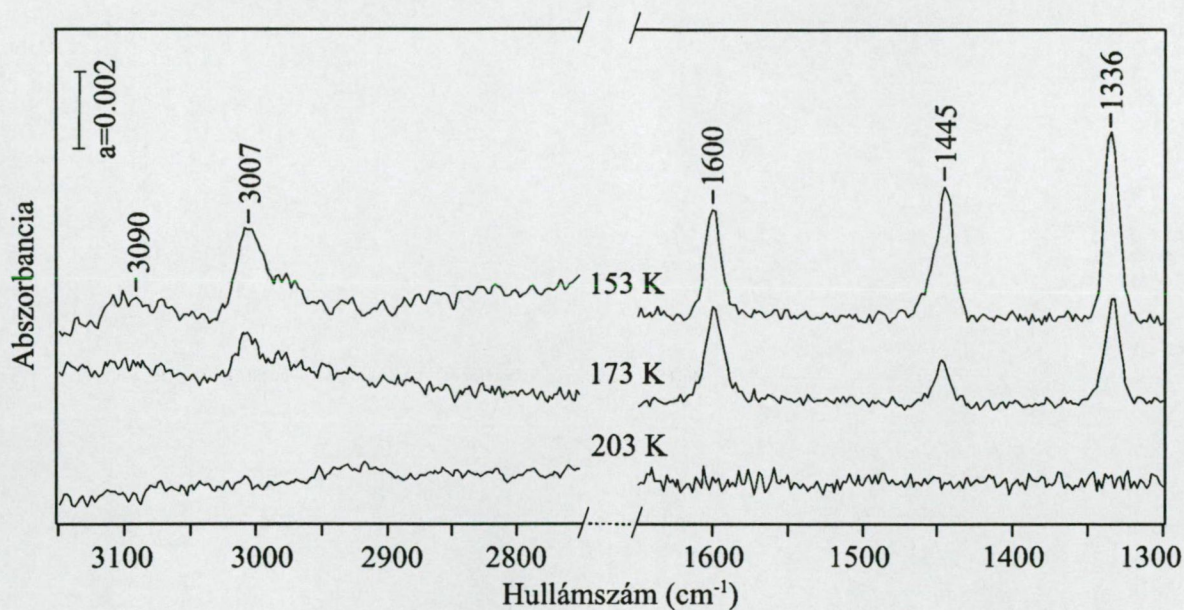
7.2 Eredmények

A kísérleti körülményekre vonatkozóan a 3. fejezetben leírtak az irányadók. A molibdén-karbid előállításához használt $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -ben a névleges molibdén-oxid tartalom 15% (m/m) volt.

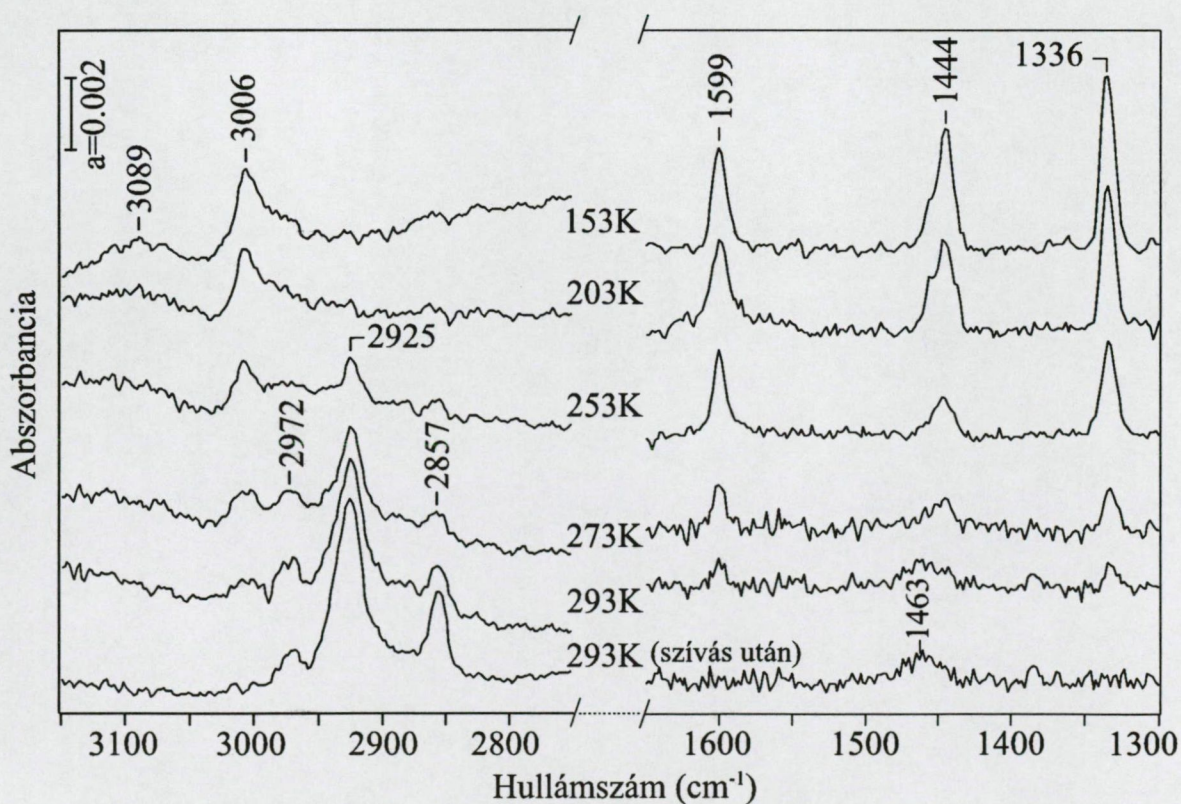
7.2.1 Etilén adszorpció

Az etilén adszorpcióját először a SiO_2 hordozón vizsgáltuk: 1 Torr gázban fűtöttük fel a mintát 153 K-ről 293 K-re, majd a gázt kiszívtuk. A 153 K-es adszorpció hatására előállt sávok (26. ábra) jó egyezést mutatnak a gázfázisú, és a titán-dioxidon molekulárisan adszorbeálódott etilén irodalomból ismert sávjaival (10. táblázat). Ennek alapján e sávokat mi is a szilícium-dioxidon molekulárisan adszorbeálódott etilénhez rendeljük. E sávok a hőmérséklet emelkedésével fokozatosan csökkentek, és 203 K-en

teljesen eltűntek, anélkül, hogy közben felületi reakcióra utaló új sávok jelentek volna meg.



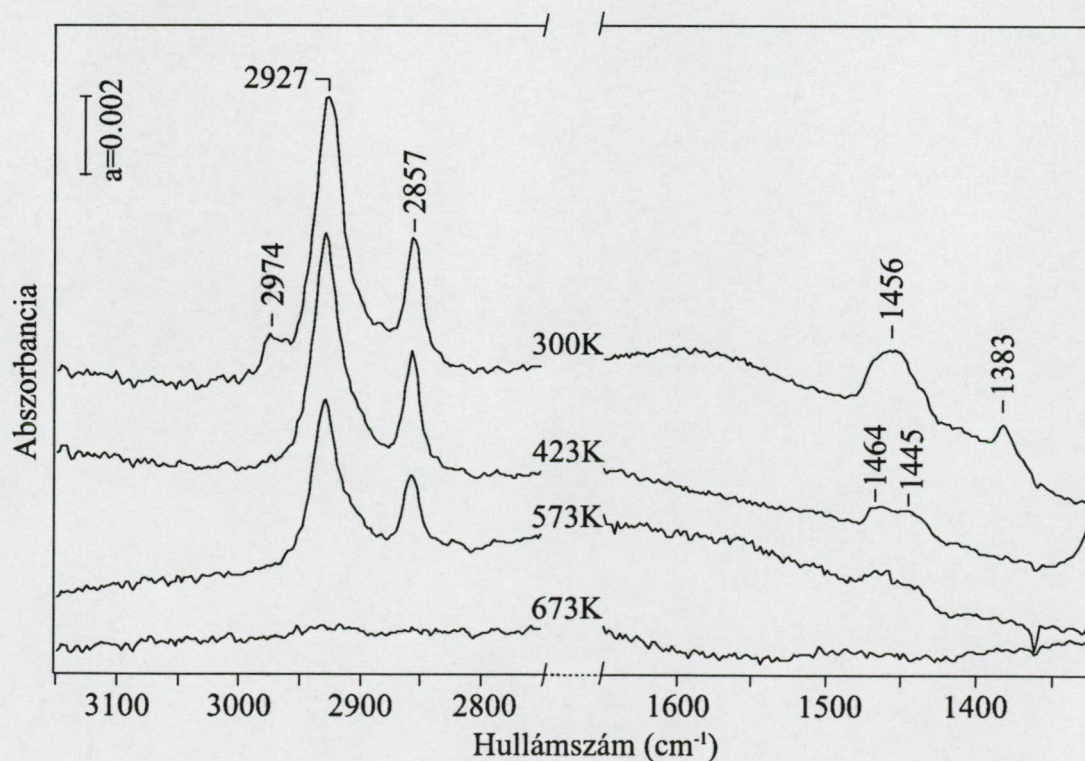
26. ábra: 1 Torr etilén adszorpciója SiO₂-on, majd felfűtés a gázban. Az alap és a gázspektrum kivonva.



27. ábra: 1 Torr etilén adszorpció Mo₂C/SiO₂-n 153 K-293 K-ig, majd 10 perc szívás 293 K-en. Az alap és a gázspektrum kivonva

Azonos mérést végeztünk a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ mintán is. A 153 K-es etilén adszorpció hatására hasonló sávokat kaptunk, mint a tiszta szilícium-dioxid esetében (27. ábra). A hőmérséklet emelkedésével e sávok csökkentek, azonban a szilícium-dioxidos méréssel ellentétben csak a 293 K-en végzett szívatas hatására tűntek el teljesen. Új jelenség volt továbbá, hogy mintegy 253 K-től kezdődően egyre növekvő intenzitással felületi átalakulásra utaló új sáv szerkezet jelent meg 2925, 2972, 2857 és 1463 cm^{-1} -es sávokkal. E sávok a 293 K-en végzett szívattással szemben is stabilisak voltak.

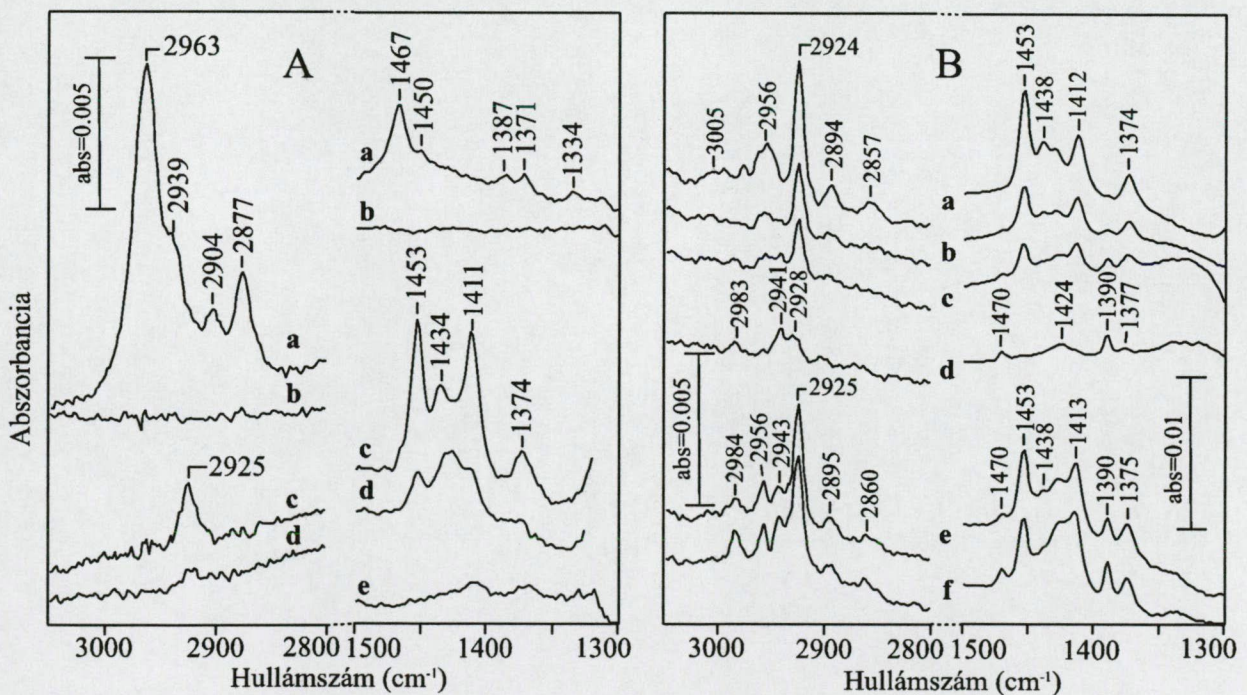
A következő mérésben az etilén és a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ kölcsönhatását a $T \geq 300$ K hőmérséklet-tartományban vizsgáltuk: 10 Torr etilén szobahőmérsékleten végzett adszorpciója után a mintát szívatas mellett fűtöttük magasabb hőmérsékletekre. A kapott spektrumokat a 28. ábrán láthatjuk. 300 K-en, az adszorpciót követő szívatas után 2974, 2927, 2857, 1456 és 1383 cm^{-1} -nél észleltünk sávokat. 423 K-en a 2974 és 1383 cm^{-1} -es sávok eltűntek, s az 1456 cm^{-1} -es intenzitása is jelentősen csökkent, a 2927 és a 2857 cm^{-1} -es sávok intenzitása azonban alig változott. Ez utóbbi két sáv csak a 673 K-es szívatas hatására tűnt el.



28. ábra: 10 Torr etilén adszorpció $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ -n 300 K-n, majd szívatas mellett felfűtés. Alap kivonva.

7.2.2 Propilén és propán adszorpció

A propilén és a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ kölcsönhatását először a $T \leq 300$ K hőmérséklet-tartományban vizsgáltuk. 225 K-en 1 Torr propilén jelenlétében 3080, 3005, 2956, 2924, 2894, 2857, 1637, 1613, 1453, 1438, 1412 és 1374 cm^{-1} -nél észleltünk sávokat (29.B ábra). A katalizátort a propilén gáz jelenlétében felfűtve e sávok intenzitása fokozatosan csökkent, s ezzel párhuzamosan új sávok megjelenését észleltük 1390 és 1469 cm^{-1} -nél, ami az adszorbeált rétegben végbemenő reakcióra utal. E sávokat először 253-273 K-en észleltük, s intenzitásuk a hőmérséklet emelkedésével fokozatosan nőtt. A 300 K-es hőmérsékletet elérve a mintát leszívattuk. Ekkor 2983, 2941, 2928, 1470, 1424, 1390 és 1377 cm^{-1} -nél adódtak sávok, amelyek mind eltűntek a minta 373 K-en történt szívatásakor. Megjegyezzük, hogy ugyanezt a mérést a szilícium-dioxid hordozón végezve semmilyen infravörös sávot nem észleltünk a $T \geq 253$ K hőmérséklet-tartományban, az 1470 illetve 1390 cm^{-1} -es sávok sem jelentek meg.



29. ábra: A propán (A) és propilén (B) adszorpciója során előállt infravörös sávok. Az A-hoz: 1 Torr propánban 173 K-en (a), 273 K-en (b); 10 Torr propán 573 K-es adszorpciója után spektrum a gázban 300 K-en (c), majd szívatás 300 K-en (d); 10 perc propán áramlás 373 K-en, majd szívatás 300 K-en (e). A B-hez: 1 Torr propilénben 225 K (a), 273 K (b), 293 K-en (c), majd 300 K-es szívatás (d); 10 Torr propilénben 300 K-en (e), 373 K-en, majd spektrumfelvétel 300 K-en a gázban (f). Az alap, és gázfázis jelenléte esetén a gáz spektruma az összes spektrumból kivonva.

A következőkben a propán adszorpcióját vizsgáltuk a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátoron. A mintát 1 Torr propánban fűtöttük föl 173 K-ről magasabb hőmérsékletekre. A 173 K-en észlelt sávok (29.A ábra) jó egyezést mutattak a gázfázisú propán irodalmi sávjaival (12. táblázat), tehát a felületen molekulárisan adszorbeált propánhoz rendelhetők. A hőmérséklet emelkedésével e sávok csökkentek, s 273 K-en teljesen eltűntek, anélkül, hogy közben felületi reakcióra utaló új sávok jelentek volna meg. A mérést a szilícium-dioxid hordozón végezve 173 K-en hasonló sávokat észleltünk, amelyek a hőmérséklet emelkedésével szintén eltűntek.

A következő mérésben 300 K-en 10 Torr propánt engedtünk a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ mintára, majd a gáz jelenlétében fűtöttük magasabb hőmérsékletekre. 300 K-en a gáz jelenlétében gyenge, molekuláris propántól származó sávokat észleltünk. 573 K-en azonban új sávok jelentek meg 2925, 1453, 1434, 1411 és 1374 cm^{-1} -nél, amelyek a 300 K-es szívatas után is észlelhetők voltak, bár kisebb intenzitással (29.A ábra). Megkíséreltük kimutatni a felületen 573 K alatt is esetleg jelenlévő formákat úgy, hogy a mintát nagyobb nyomású, 1 atm propán áramban kezeltük 373 K-en 10 percig, majd a gázt 300 K-en leszívattuk. Ekkor 1407 és 1367 cm^{-1} -nél észleltünk gyenge sávokat, amelyek 423 K-es szívatas hatására tűntek el (29.A ábra).

7.3 Diszkusszió

Ahogy a bevezetőben említettük, a Mo_2C számos felületi folyamatban hasonlóan viselkedik a Pt-fémekhez. Így Frühberger és társai azt tapasztalták, hogy az etilén a karbidizált Mo(110) felületen hasonló felületi formákat ad, mint Pt-fémeken¹³³. Az etilén és a Pt-fémek kölcsönhatását részletesen ismertettük a 4. fejezet bevezetőjében. Mivel számíthatunk arra, hogy a propilén adszorpciója is hasonlóan zajlik a Mo_2C -on és a Pt-fémeken, ezért röviden összefoglaljuk a Pt-fémek és a propilén kölcsönhatására vonatkozó irodalmi eredményeket is. Ezek azt mutatják, hogy a propilén adszorpciója az etilénével analóg módon zajlik. Mind a Pt(111)^{141,142}, a Rh(111)^{143,144} és a Ru(0001)^{145,146} felületeken végzett vizsgálatokban azt találták, hogy a propilén alacsony hőmérsékleten molekulárisan adszorbeálódik. A vizsgálatok alapján a molekuláris propilén a Pt(111)-en és a Ru(0001)-en di- σ formában kötődik. Az adszorbeált propilén magasabb

hőmérsékleten propilidinné (CCH_2CH_3) alakul. Az átalakulási hőmérséklet a Pt(111)-en 300 K, a Rh(111)-en 220 K, a Ru(0001)-en 150 K - 230 K volt. A propilidin a hőmérséklet további emelésével etilidinné alakult. Ez a Rh(111)-en 270 K-en, a Ru(0001)-en pedig 293 K-en következett be. A Pt esetében ezt az átalakulást csak a hordozós Pt/SiO₂ katalizátoron mérték ki, ott ez 433 K-en megy végbe⁶⁵. A Pt/SiO₂ katalizátoron szobahőmérsékleten a Pt(111)-en végzett méréssel összhangban propilidint azonosítottak.

7.3.1 Etilén adszorpció

A SiO₂-on 153 K-en molekulárisan adszorbeált etilént észleltünk (10. táblázat), amely a hőmérséklet emelkedésével párhuzamosan 203 K-re teljesen eltávozott a felületről. Megfigyelhető ebben a mérésben, hogy a kölcsönhatás következtében az etilén molekula gázfázisban nem infraaktív $\nu(CC)$ és $\delta_s(CH_2)$ normál módusai infraaktívvá válnak. Ez a jelenség nem ritka a felületek infravörös spektroszkópiájában. Jelen esetben az okozhatja, hogy az etilén molekula szabad állapotban D_{2h} szimmetriája az adszorpció miatt C_{2v}-re csökken.

Azonosítás ¹⁴⁷	C ₂ H ₄ gáz ¹⁴⁷	TiO ₂ ¹⁴⁸ (anatáz)	SiO ₂ (jelen munka)
$\nu_a(CH_2)$	3106	3110	3090
$\nu_a(CH_2)$	3103 ^R	-	-
$\nu_s(CH_2)$	3026 ^R	3020	-
$\nu_s(CH_2)$	2989	2980	3007
$\nu(CC)$	1623 ^R	1615	1600
$\delta_s(CH_2)$	1444	1440	1445
$\delta_s(CH_2)$	1342 ^R	1340	1336

10. táblázat: A SiO₂-n molekulárisan adszorbeált π -etilén vibrációs sávjai. (R.: Raman aktív)

A Mo₂C/SiO₂ és az etilén kölcsönhatásából mintegy 253 K-től kezdődően új felületi forma/formák kialakulását észleltük (27. ábra). A spektrális viselkedés arra utal, hogy több forma van egyszerre jelen a felületen, ugyanis a 300 K-en észlelt 2974, 2927, 2857, 1456 és 1383 cm⁻¹-es sávok (28. ábra) termikus viselkedése eltérő: a 2974 és az 1383 cm⁻¹-es sávok a 423 K-es szívatas hatására eltűntek, és az 1456 cm⁻¹-es sáv intenzitása is jelentősen csökkent. A 2927 és 2857 cm⁻¹-es sávok intenzitása ezzel szemben 423 K-ig alig változott. Ezek sokkal stabilisabbnak bizonyultak, teljesen csak a 673 K-es szívatas hatására tűntek

el. A Pt-fémekkel való analógia alapján azt várhatjuk, hogy a szobahőmérséklet körüli tartományban a felületen legnagyobbbrészt jelenlévő felületi forma az etilidin, melynek jellegzetes vibrációs sávjait mind Pt-fémeken, mind pedig karbidizált Mo(110) egykristályon a 11. táblázatban tüntettük fel.

Mo ₂ C/SiO ₂ (jelen munka)	Rh/Al ₂ O ₃ ¹⁸	Pd/Al ₂ O ₃ ¹⁸	Pt/SiO ₂ ¹⁴⁹	(4x4)- C/Mo(110) ¹³³ HREELS	Pt(111) ⁹⁵ HREELS	Azonosítás
2927	2939	2931	-	-	2950	$\nu_a(\text{CH}_3)$
2857	2885	2871	2880	2915	2890	$\nu_s(\text{CH}_3)$
-	2797	2773	2795	-		$2\delta_a(\text{CH}_3)$
1445	1408	1396	-	1430	1420	$\delta_a(\text{CH}_3)$
-	1342	1331	1342	1345	1350	$\delta_s(\text{CH}_3)$

11. táblázat: Az etilidin vibrációs sávjai

A 2927 és 2857 cm⁻¹-nél észlelt sávok viszonylag jó egyezést mutatnak az etilidin $\nu_a(\text{CH}_3)$ és $\nu_s(\text{CH}_3)$ sávjaival. Eltérő a Pt-fémekhez viszonyítva a két sáv intenzitásának aránya. Pt-fémeken ugyanis az etilidin csoportok az (111)-es felületek hármas szimmetriájú üregeiben, a felületre merőlegesen helyezkednek el. Ebből kifolyólag hármas szimmetriájúak (C_{3v}). A C_{3v} szimmetria következtében a $\nu_a(\text{CH}_3)$ és a $\delta_a(\text{CH}_3)$ módusok nem teljesen szimmetrikusak, így a felületi kiválasztási szabály szerint nem is infraaktívak, e normál rezgések során a dipólmomentum változásának nincs a felületre merőleges komponense. A RAIRS mérésekben, jól meghatározott, (111)-es felületeken ezeket a módusokat sohasem észlelik. A hordozós Pt-fém katalizátorok infravörös spektroszkópiájában azonban, ahol változatos orientációjú felületek fordulnak elő, nem biztos, hogy minden etilidin fragment a felületre merőleges, és C_{3v} szimmetriájú. Ezenkívül a kristallitméret is eléggé kicsi, emiatt a felületi kiválasztási szabály nem teljesül szigorúan. Ezek a körülmények azt eredményezik, hogy az aszimmetrikus módusok is viszonylag kis sávok formájában érzékelhetők. E sávok a HREELS mérésekben is látszanak, amely nemcsak a dipól-aktív módusokra érzékeny.

Frühberger és Chen karbidizált Mo(110) felületen végzett etilén-adszorpciós HREELS mérésekben azt találták, hogy a képződő etilidin fragmentben az aszimmetrikus módusok intenzitása lényegesen nagyobb, mint a Pt-fémek esetében. Ők ezt azzal indokolták, hogy a Mo₂C felület nem annyira szabályos, mint a jól definiált (111)-es felületek, amelynek következtében sok olyan etilidin fragment képződhet, amely nem a

felületre merőlegesen kötődik. Valószínűleg esetünkben is ez lehet az oka a 2927 cm^{-1} -es sáv nagy intenzitásának.

A 423 K-től látható 1445 cm^{-1} -es sáv valószínűleg az etilidin $\delta_a(\text{CH}_3)$ rezgéséhez tartozik. Alacsonyabb hőmérsékleten minden bizonnyal azért nem látszott, mert az intenzívebb 1456 cm^{-1} -sáv elfedte.

Kérdés, hogy mihez rendelhetők a 300 K-en észlelt gyengébb 2974, 1456 és 1383 cm^{-1} -es sávok. A sávok pozíciója alapján szóba jöhet az etil-csoport (7. táblázat), bár megjegyezzük, hogy platina-fémeken etilén adszorpciójakor csak abban az esetben észleltek etil-csoportokat, ha a rendszerben gázfázisú hidrogén is volt. Az is elképzelhető, hogy az etilén fragmentek kapcsolódásából valamilyen nagyobb szénatomszámú C_xH_y forma jött létre a felületen.

7.3.2 Propilén és propán adszorpció

A propilén adszorpció hatására $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ -n 225 K-en megjelent sávok közelítőleg egybeesnek a gázfázisú propilén sávjaival (12. táblázat), ezért azokat molekuláris, gyengén kötött π -propilénhez rendelhetjük. A π -propilén sajátosága ugyanis, hogy a di- σ formával ellentétben benne a C=C kettős kötés jórészt megmarad, s az adszorbeált propilén jellegzetes infravörös sávjai csak viszonylag kis mértékben térnek el a gázban észlelt sávoktól. E π -propilén nagyobb részét valószínűleg a Mo_2C -hoz kötődik, mert ezen a hőmérsékleten a SiO_2 esetében azonos körülmények között már csak nagyon kis sávokat észleltünk. Nem zárható ki, hogy a fenti sávokhoz bizonyos mennyiségű di- σ propilén is hozzájárul. (A di- σ propilén irodalomból ismert jellegzetes sávjait ld. a 12. táblázatban.)

azonosítás ¹⁵⁰	C ₃ H ₈ gáz ¹⁵⁰	adsz. C ₃ H ₈ Mo ₂ C/SiO ₂ 173K, jelen munka	Azonosítás ¹⁵¹	C ₃ H ₆ gáz ¹⁵¹	adsz. C ₃ H ₆ Pt/SiO ₂ ¹⁴²	adsz. C ₃ H ₆ Mo ₂ C/SiO ₂ jelen munka		adsz. C ₃ H ₈ Mo ₂ C/SiO ₂ 573K, jelen munka
						225K	300K	
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2977	2963	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	3090		3080 (I/II)		
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2973	2939	$\nu(\text{CH})$	3010	3020-2980 (I)	3005 (I/II)		
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	2968	2904	$\nu_s(\text{CH}_2)$	2990	2920 (II/III)	2975 (I/II)	2941 (III)	
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2887	2877						
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1476	1467	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2960	2960 (III)	2956 (I/II)	2983 (III)	
$\delta(\text{CH}_2)$	1462	1450	$\nu_s(\text{CH}_3)$	2930	2885 (II)	2924 (II/I)	2928 (II/I)	2925 (II/I)
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1392	1388	$\nu_s(\text{CH}_3)$	2870		2894 (I/II)		
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1378	1371				2857 (I/II)		
$\omega(\text{CH}_2)$	1338	1334	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1650		1637 (I)		
			$\nu(\text{C}=\text{C})$			1613 (I)		1606 (I)
			$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1470	1465 (II)	1453 (I/II)	1470 (III)	1453 (I/II)
			$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1440	1450 (III)	1438 (I/II)	1424 (I/II)	1434 (I/II)
			$\delta(\text{CH}_2)$	1420	1410 (III)	1412 (I/II)		1411 (I/II)
			$\delta_s(\text{CH}_3)$		1365 (III)		1390 (III)	
			$\delta_s(\text{CH}_3)$	1380	1350 (II)	1374 (I/II)	1377 (I/II)	1374(I/II)

12. táblázat: A propilén és propán adszorpciójaker előálló infravörös sávok a Mo₂C/SiO₂-n. (I: π -propilén, II: di- σ propilén, III: propilidin)

Mintegy 253-273 K-tól a propilén és a Mo₂C kölcsönhatásából új felületi forma alakul ki 2983, 2941, 1470 és 1390 cm⁻¹-es jellemző sávokkal, melyeket a propilidin irodalmi sávjaival való hasonlóság alapján valószínűleg a CCH₂CH₃-hoz rendelhetünk (12. táblázat). E sávokon kívül a 300 K-es szivítás után 2928, 1424 és 1377 cm⁻¹-nél is észleltünk sávokat, amelyek valószínűleg a felülethez erősebben kötődő molekuláris propiléntől származnak. Mind e molekuláris propilén, mind pedig a propilidin a 373 K-es szivítás hatására eltávozik a felületről, illetve elbomlik.

A propán és a Mo₂C/SiO₂ kölcsönhatásából 173 K-en molekulárisan adszorbeálódott propánt mutattunk ki (29.A ábra és 12. táblázat). E gyengén kötött propán mennyisége a hőmérséklet emelkedésével fokozatosan csökkent, és 273 K-en már az 1 Torr propán jelenlétében sem volt észlelhető. A propán és a Mo₂C/SiO₂ katalizátor 573 K-en erősebb kölcsönhatásba lép egymással, melynek eredményeként a felületen 2925, 1453, 1434, 1411 és 1374 cm⁻¹-nél megjelent sávok jó egyezést mutatnak a propilén adszorpció során 225 K-en észlelt és molekuláris propilénhez rendelt sávokkal. Nem zárható ki azonban, hogy kis mennyiségben jelenlévő propilidin is hozzájárul az észlelt sávokhoz.

7.4 Következtetések

- 1) Az etilén és a Mo_2C kölcsönhatásából 253 K-tól kezdődően a platina-fémeken észleltekhöz hasonlóan etilidin képződik.
- 2) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ -on a propilén egy része 253-273 K-tól kezdődően propilidinné alakul, de 300 K-ig marad a felületen erősen kötött molekuláris propilén is. E formák 373 K-en már nem stabilisak.
- 3) A propán 300 K-en és alacsonyabb hőmérsékleten csupán gyenge kölcsönhatásba lép a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ felülettel, reverzibilis adszorpció és deszorpció történik. 573 K-en azonban a propán disszociációjából képződött propilént észleltünk.

8. Metil-klorid kölcsönhatása Mo₂C tartalmú katalizátorokkal

8.1 Bevezetés

Az utóbbi két évtizedben a metán értékesebb vegyületekké történő átalakítása intenzív kutatások tárgyát képezte. Az egyik lehetséges út, hogy először a metánból metil-kloridot állítunk elő^{152,153}, majd a metil-kloridból könnyű olefineket és hidrogén-kloridot^{154,155}. A tiszta és a módosított ZSM-5 aktív katalizátora a CH₃Cl reakciójának, melyben a termékeloszlás érzékenyen függ a reakció-hőmérséklettől és a promotorok természetétől^{156,157,158}.

Ebben a munkában azt vizsgáljuk, hogy milyen hatással van a Mo₂C a CH₃Cl és a ZSM-5 kölcsönhatására. Reméljük, hogy a nyert új ismeretek a metán aromatizációjának mélyebb megértéséhez is hozzájárulnak.

8.2 Eredmények

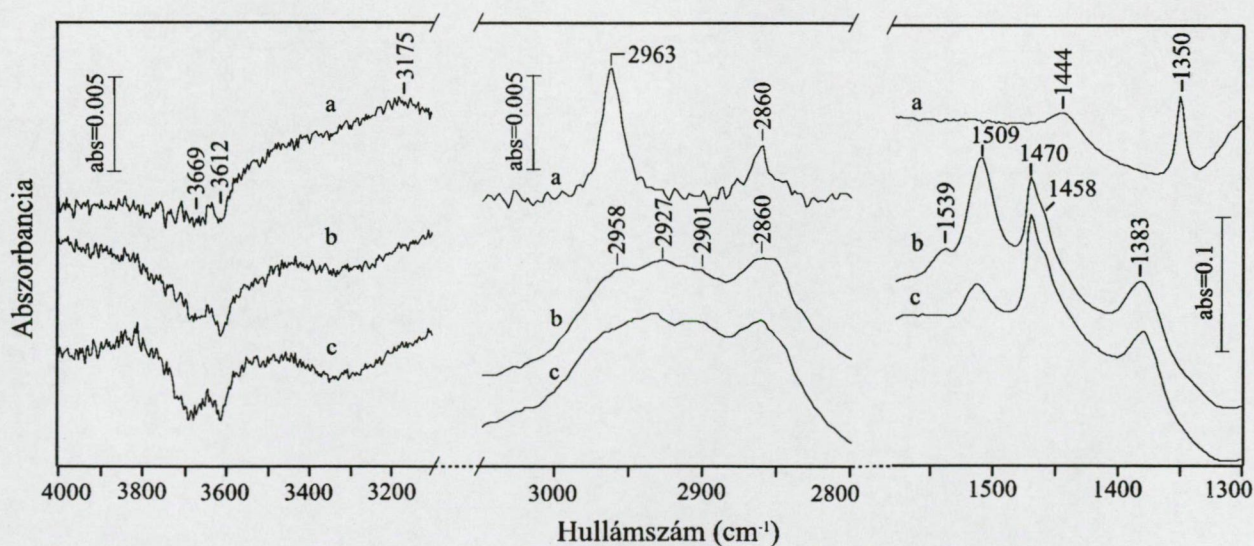
A kísérleti körülményekre vonatkozóan lásd a 3. fejezetet. A hordozós molibdén-karbid katalizátorok előállításához használt hordozós molibdén-oxidban a névleges MoO₃ tartalom 2% (m/m) volt.

Infravörös spektroszkópiai vizsgálatok. A HZSM-5 mintán az ismert OH sávokat észleltük 3744, 3679 és 3612 cm⁻¹-nél, melyeket rendre a terminális Si-OH, Al-OH és híd kötésű savas OH csoportokhoz rendelhetünk. A Mo₂C jelenléte annyiban befolyásolta ezt a képet, hogy a 3612 cm⁻¹-es sáv intenzitása mintegy 40 %-al lecsökkent.

A metil-klorid adszorpció hatására Mo₂C/HZSM-5-ön előállt sávokat a 30. ábrán láthatjuk. A 300 K-en metil-klorid jelenlétében észlelt 2963, 2860, 1444 és 1350 cm⁻¹-es sávok jól egyeznek a molekulárisan adszorbeált metil-klorid sávjaival (az azonosítást a 13. táblázatban tüntettük fel). Az OH tartományban negatív sávokat észleltünk 3663 és 3612

cm⁻¹-nél és egy széles sávot 3175 cm⁻¹-nél. Szobahőmérsékleten végzett szívattás hatására az összes észlelt sáv eltűnt, beleértve a negatív sávokat is, ami azt bizonyítja, hogy 300 K-en csak gyenge kölcsönhatás van a metil-klorid és a Mo₂C/HZSM-5 között. Amikor a mintát 10 Torr CH₃Cl-ban tartottuk 473 K-en, majd a gázt 300 K-en leszívattuk, a 3663 és 3612 cm⁻¹-es negatív sávok nem tűntek el, ami ellentétben áll a szobahőmérsékleten észlelt viselkedéssel. Ezenkívül viszonylag intenzív elnyelési sávok jelentek meg a CH nyújtási tartományban 2958, 2927, 2901 és 2860 cm⁻¹-nél, az alsó hullámszám-tartományban pedig 1539, 1509, 1470, 1458, 1383 cm⁻¹-nél. Mindezek a CH₃Cl aktivált adszorpciójára utalnak. A mintát metil-kloridban 573 K-re és 673 K-re tovább melegítve, majd a gázt 300 K-en leszívattva a fenti sávok enyhe csökkenését észleltük. Jelentősebb eltérés volt az 1539 cm⁻¹-es sáv eltűnése, és az 1509 cm⁻¹-es sáv nagymértékű csökkenése.

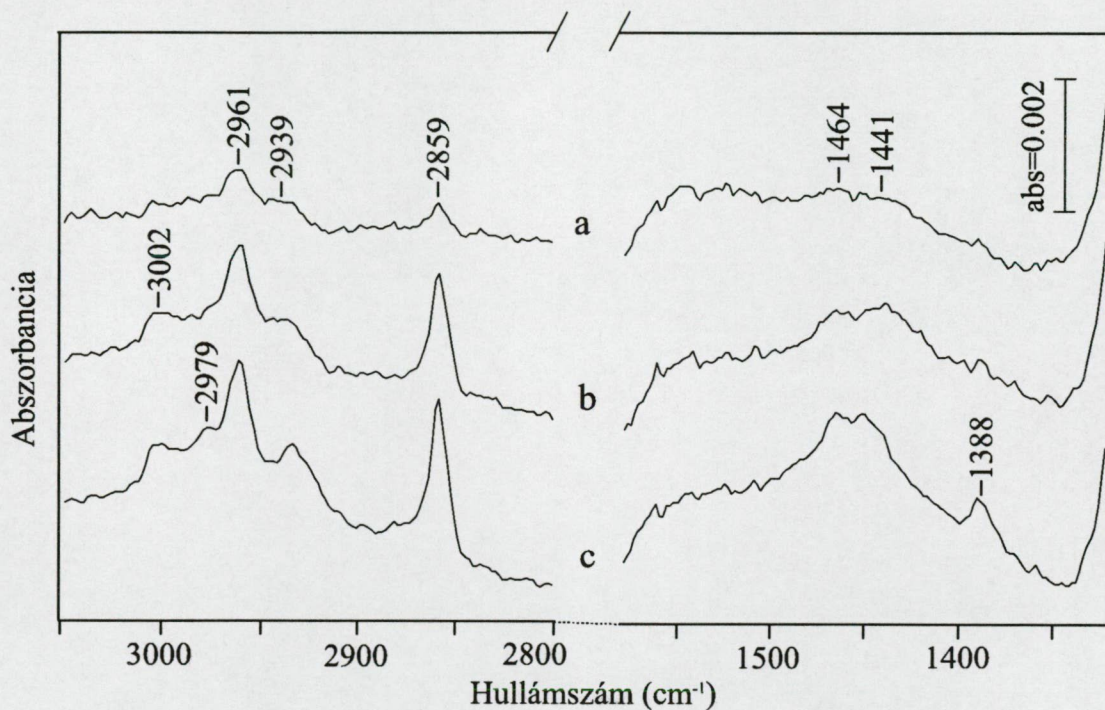
Hasonló méréseket végeztünk a tiszta HZSM-5-ön is. Metil-klorid jelenlétében szobahőmérsékleten ugyanazokat a sávokat kaptuk, mint a Mo₂C/HZSM-5 esetében. A metil-klorid szobahőmérsékleten ebben az esetben is csupán gyenge kölcsönhatásba lépett a felülettel. Az adszorpció hőmérsékletét növelve ugyanazokat a sávokat észleltük, mint a Mo₂C/HZSM-5 esetében.



30. ábra: A Mo₂C/HZSM-5 infravörös spektruma: (a) 10 Torr CH₃Cl jelenlétében 300 K-en (az alap és a gázfázis spektruma kivonva), és (b) 473 K-es, (c) 573 K-es CH₃Cl adszorpció után. Az utóbbi két esetben a mintát 300 K-en leszívattuk, továbbá az alapspektrumot kivontuk.

A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ -on a metil-klorid adszorpció hatására sokkal gyengébb sávok adódtak, mint az előbb tárgyalt zeolitos mintákon, és nem észleltünk csökkenést a SiO_2 intenzív 3746 cm^{-1} -es OH sávjában sem. A mintát ebben az esetben is legalább 473 K -re kellett fűtenünk a CH_3Cl jelenlétében, hogy a szobahőmérsékleten végzett szívatas után is érzékelhető sávokat kapjunk. Ebben az esetben 2961 , 2939 , 2859 , 1464 és 1441 cm^{-1} -nél észleltünk elnyeléseket (31. ábra). Az adszorpció hőmérséklet emelésével 573 K -en e sávok enyhe növekedését, s 3002 cm^{-1} -nél egy új sáv megjelenését észleltük. A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ mintát 673 K -en metil-kloridban kezelve 2979 és 1388 cm^{-1} -nél új sávok jelentek meg.

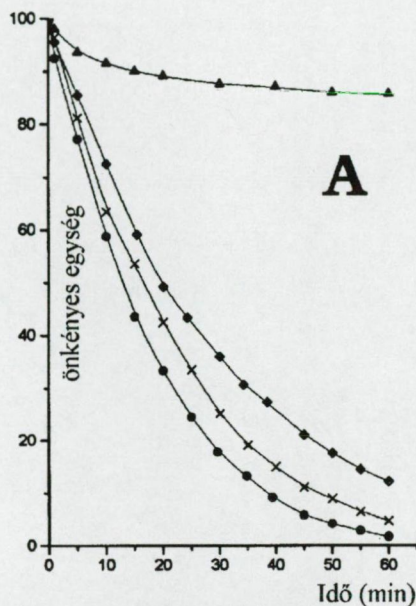
A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ -n a 473 K -es adszorpció hatására előállt sávokat a tiszta SiO_2 esetében is észleltük, de lényegesen kisebb intenzitásokkal, a 2939 és az 1446 cm^{-1} -es sávok hiányoztak, s nem jelentek meg 673 K -en a 2979 és az 1388 cm^{-1} -es sávok sem.



31. ábra: $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ infravörös spektrumai (a) 473 K -en, (b) 573 K -en, (c) 673 K -en végzett CH_3Cl adszorpciót követő 300 K -es szívatas után. Az alap kivonva.

Tömegspektroszkópiai mérések¹⁵⁹. A CH_3Cl reakcióját egy zárt cirkulációs rendszerben vizsgáltuk, tömegspektrométer segítségével. A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátoron 650 K felett tapasztaltunk jól mérhető bomlást. A fő termékek CH_4 , C_2H_4 és HCl voltak. 743 K -en a $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$ arány $4,5$ - $4,9$ -nek adódott. A SiO_2 hordozó gyakorlatilag inert volt a

metil-klorid bontásában. A HZSM-5 ellenben önmagában is aktív katalizátornak bizonyult, s ugyanazokat a termékeket eredményezte: a $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$ arány 1,0-1,2 volt. A nagy diszperzitású Mo_2C felvitele a HZSM-5-re csupán kis promotáló hatást eredményezett mind a konverzió, mind a termékeloszlás tekintetében. A $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$ arány körülbelül 3,2 volt. A metil-klorid bomlását a különböző mintákon a 32. ábrán láthatjuk.



32. ábra: Metil-klorid fogyását követése 743 K-en tömegspektrométerrel $\text{Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$ (\times), $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ (\blacklozenge), HZSM-5 (\bullet) és SiO_2 (\blacktriangle) mintákon.

8.3 Diskusszió

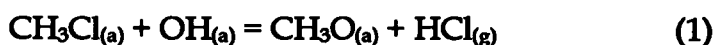
Az általunk végzett infravörös mérések azt mutatják, hogy a CH_3Cl szobahőmérsékleten a HZSM-5-ön, a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$ -ön és a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ -n is molekulárisan adszorbeálódik, az észlelt sávok közel esnek a gázfázisú CH_3Cl irodalmi sávjaihoz¹⁶⁰ (13. táblázat). E sávok mind eltűntek a szobahőmérsékleten végzett szívató hatására, amely a kölcsönhatás gyengeségét mutatja.

Azonosítás	CH ₃ Cl gáz ¹⁶⁰	CH ₃ Cl Mo ₂ C/HZSM-5 300 K-jelen munka	CH ₃ Cl Mo ₂ C/SiO ₂ 300 K-jelen munka
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	3042	-	-
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2966	2963	2966
$2\delta_{as}(\text{CH}_3)$	2879	2860	2855
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1455	1444	1440
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1355	1350	1349

13. táblázat: A gázfázisú és a molekulárisan adszorbeálódott metil-klorid infravörös sávjai.

473 K-en és magasabb hőmérsékleten azonban az adszorpció természete alapjaiban megváltozott. Ezt a Mo₂C/HZSM-5 és a HZSM-5 esetében egyrészt az OH tartományban a különbségi spektrumban megjelenő, s az OH csoportok fogyására utaló 3669 és 3612 cm⁻¹-es negatív sávok mutatták. Másrészt e mintákon stabilis adszorpció sávok jelentek meg 2958, 2927, 2901, 2860, 1539, 1509, 1470, 1458 és 1383 cm⁻¹-nél (30. ábra). E spektrális jellemzők értelmezésének érdekében a 14. táblázatban feltüntettük a számba jöhető felületi formák jellemző sávjait.

Mivel a 473 K-es metil-klorid adszorpció, s az azt követő szobahőmérsékleten végzett szívatás után a Mo₂C/HZSM-5 és a HZSM-5 mintákon csaknem ugyanazt a spektrumot kaptuk, ezért azt mondhatjuk, hogy az e sávokat eredményező felületi formák a zeoliton vannak. Fontos aláhúzni, hogy e spektrumból hiányzik a molekulárisan adszorbeált metil-klorid intenzív 1350 cm⁻¹-es sávja, tehát a felületen molekuláris CH₃Cl nem maradt. A 3669 és 3612 cm⁻¹-nél észlelt negatív sávok a zeolitrács OH csoportjai és a metil-klorid közti reakcióra utalnak:



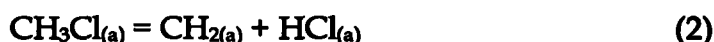
Hasonló spektrális változásokat észleltek a HY-FAU savas zeoliton, azonban nem tapasztalták a Na/NaY-FAU bázikus mintán¹⁶¹. Metil-klorid adszorpciót követően infravörös spektroszkópiával metoxi-képződést mutattak ki Al₂O₃-on is⁸⁴, továbbá Pd/SiO₂-on is, miután a CH₃Cl-t a Pd aktiválta¹⁶². Hasonlóan metoxi-képződést észleltek CH₃ áram és Rh/SiO₂, SiO₂ illetve TiO₂ közvetlen kölcsönhatásából^{163,164}. Ezt a gondolatmenetet követve, a 2958 és 2860 cm⁻¹-es sávokat a metoxi-csoport $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ illetve $\nu_s(\text{CH}_3)$ módusaihoz, az 1470 és 1458 cm⁻¹-es sávokat pedig a $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ illetve $\delta_s(\text{CH}_3)$

módusaihoz rendelhetjük. A metoxi jellegzetes $\nu(\text{CO})$ rezgését 1060 cm^{-1} -nél nem észleltük, mert ebben a tartományban a HZSM-5 zeolit a SiO_2 -hoz hasonlóan nem átlátszó.

Azonositás	CH_3Cl $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ 473K ^a	CH_3Cl $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ 473K ^a	CH_3 $\text{Mo}_2\text{C}^{139}$	CH_2 $\text{Mo}_2\text{C}^{138}$	di- σ C_2H_4 (4x4)-C/ $\text{Mo}(110)^{133}$	CCH ₃ (4x4)-C/ $\text{Mo}(110)^{133}$	CH_3O SiO_2^{165}	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ SiO_2^{77}	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ TiO_2^{166}
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2958 (gy)	2961 (k)	2930 (k)				3001 (gy) 2961 (k)	2986 (e)	2965 (e)
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2927 (gy)			2940 (e)	3010 (gy)			2940 (k)	2940 (k)
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2901 (ngy)	2859 (k)				2915 (e)	2859 (k)	2911 (k)	2885 (e)
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2860 (gy)				2935 (e)			2882 (gy)	2855 (gy)
$2\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		2939 (gy)					2937 (gy)		
$\nu(\text{C}=\text{C})$									
	1539 (k)								
$\nu_{\text{as}}(\text{CCC})$	1509 (ne)								
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1458 (k)	1464 (gy)	1370 (k)			1430 (k)	1481 (gy)	1452 (gy)	
$\delta(\text{CH}_2)$	1470 (ne)				1395 (e)			1492 (gy)	1460 (k)
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1383 (e)	1441 (gy)	1180 (e)	780		1345 (k)	1466 (e)	1399 (k)	1380 (k)
$\rho(\text{CH}_2)$								1384 (k)	
$\omega(\text{CH}_2)$				1190 (k)	1180 (gy)			1348 (k)	
$\nu(\text{C}-\text{C})$						1075 (k)			
$\gamma(\text{CH}_2)$					1035 (e)				

14. táblázat: Különböző adszorbeált formák jellemző vibrációs sávjai. (a: jelen munka)

A fenti folyamaton kívül két másik elemi reakciót is figyelembe vehetünk, a HCl eliminációját

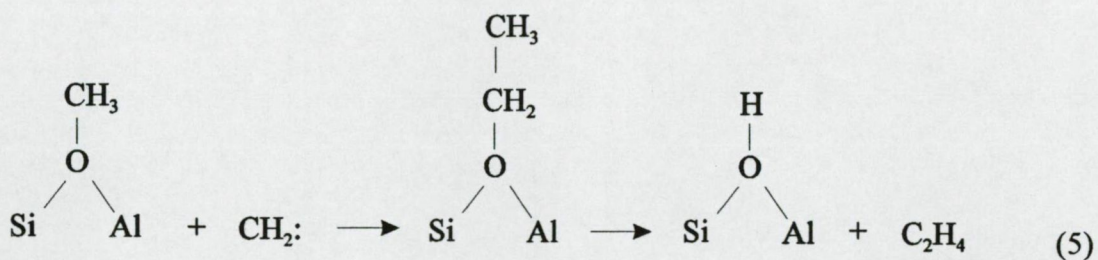
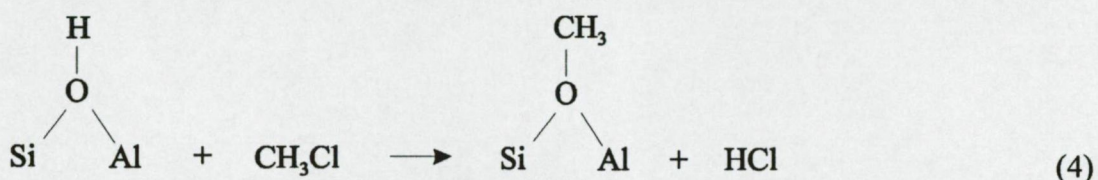


és a Cl-C kötés hasadását

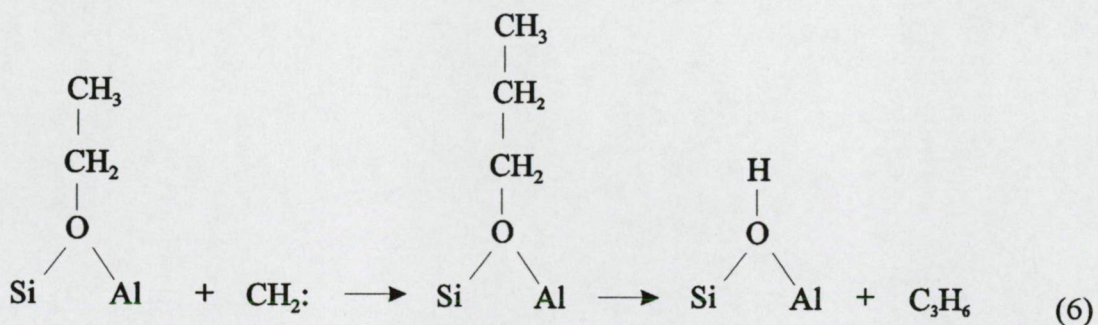


Mind CH_3 , mind pedig CH_2 csoportok képződését megfigyelték a megfelelő jódegyületeikből $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületen UHV körülmények között^{138,139}; e formák 250-300 K-ig voltak stabilisak. Valószínűleg esetünkben is már továbbalakultak a magas $T \geq 473$ K-es adszorpciós hőmérsékleten. A CH_3 és a CH_2 csoportok kapcsolódásából képződő elsődleges termékek az etán és az etilén. Ezek közül az etilén adszorbeálódik stabilan a Mo_2C felületén, azonban az irodalomból tudjuk, hogy a di- σ etilén is 260-350 K között etilidinné alakul a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületen¹³³. Az etilidinre jellemző 1430 és 1345 cm^{-1} -es sávpart nem észleltük. Sem di- σ etilén, sem pedig etilidin nem képződik a HZSM-5-ön.

A $T \geq 473$ K-es adszorpciós hőmérsékletnél észlelt összetett spektrum arra utal, hogy a felületen több kemisorbeált formával is számolnunk kell. Számításba jöhet az etoxi, amely az etilén képződés köztterméke lehet metil-kloridból¹⁵⁸:



A metil-klorid átalakulását gázkromatográffal áramlásos körülmények között is vizsgáltuk¹⁵⁹. Ezekben a mérésekben mind a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$, mind pedig a HZSM-5 katalizátoron nagy mennyiségű propilén képződését észleltük, ezért lehetségesnek tűnik, hogy az etoxi-csoportba egy további karbén csoport beépül, s így felületi propoxi-csoport keletkezik, melynek bomlása propilént eredményez:



Az etoxi és a propoxi irodalomból ismert elnyeléseit (14. táblázat) és az általunk észlelt FTIR spektrumokat összehasonlítva lehetségesnek látszik, hogy az észlelt elnyelésekhez e formák is hozzájárulnak. Figyelembe véve az általunk vizsgált HZSM-5 erősen savas jellegét, az alkoxidok CO kötése többé-kevésbé ionos jellegű is öltethet.

Az eddig tárgyalt lehetséges felületi formák közül egyik sem magyarázza azonban az intenzív 1509 cm^{-1} -es sáv megjelenését, amelyet 573 K -ig észleltünk. E sávot metanol és

különböző alkének adszorpciójakor jó néhány esetben megfigyelték savas zeolitokon¹⁶⁷, s infravörös és ultraibolya spektroszkópiai mérések alapján¹⁶⁸ az valószínűleg alkenil karbénium-ionok $\nu_{as}(C\equiv C\equiv C)$ rezgéséhez rendelhető. E karbénium-ionok propilénből a feltételezések szerint a HZSM-5 Lewis-savas helyein, hidrid anion absztrakcióval képződnek. Ellenőrzésképpen mi is végeztünk propilén adszorpciós méréseket HZSM-5-ön, melyekben $T \geq 473$ K-es adszorpciós hőmérséklet esetén intenzív 1509 cm^{-1} -es sávot észleltünk, amely 623 K-en eltűnt.

A metil-klorid adszorpciója szobahőmérsékleten a Mo_2C/SiO_2 -n is asszociatív és reverzibilis. Erős kölcsönhatást csak $T \geq 473$ K-es adszorpciós hőmérsékleten tapasztaltunk, ahol 2961 , 2939 , 2859 , 1464 és 1441 cm^{-1} -nél észleltünk a szobahőmérsékleten végzett szívatással szemben is stabilis sávokat. E sávok az irodalom alapján a szilícium-dioxidhoz kötődő metoxi-csoportokhoz rendelhetők (14. táblázat). A tiszta SiO_2 esetében e sávok kisebb intenzitással jelentkeztek, ami arra utal, hogy a Mo_2C jelenléte elősegíti a metoxi-képződést a SiO_2 -n. Nagyon valószínű, hogy a CH_3Cl disszociációja a Mo_2C -on megy végbe (3-as egyenlet), és a keletkező metil csoport a SiO_2 hordozóra vándorol. A metoxid képződésének ezt a módját először Pd/SiO_2 -n mutatták ki csoportunkban¹⁶².

A Mo_2C/SiO_2 katalizátoron 673 K-es adszorpciós hőmérsékletnél megjelenő 2979 és 1388 cm^{-1} -es sávok valószínűleg etoxi-csoportokhoz rendelhetők. E sávokat a tiszta SiO_2 esetében nem észleltük. Arra következtethetünk tehát, hogy a Mo_2C elősegíti a C_1 fragmentek kapcsolódását.

A Mo_2C/SiO_2 és az SiO_2 mintákon nem észleltük az 1509 cm^{-1} -es sáv megjelenését semmilyen kísérleti körülmények között sem. Ez összhangban áll a fenti sáv azonosításával, ugyanis a karbokationok képződéséhez savas helyekre van szükség. Ilyen helyek hiányában a Mo_2C/SiO_2 -n ez a forma nem jött létre.

8.4 Következtetések

- 1) A HZSM-5-ön a CH_3Cl szobahőmérsékleten reverzibilisen adszorbeálódik. 473 K-en erősebb kölcsönhatás jön létre, melynek eredményeképpen az FTIR vizsgálatok szerint metoxi-csoportok és alkenil karbénium-ionok képződnek.

- 2) A CH_3Cl bomlásánál jelentkező etilén és propilén képződését a felületen átmenetileg kialakuló etoxi- és propoxi-csoportokkal írtuk le.
- 3) A Mo_2C jelenléte csak enyhén befolyásolja a HZSM-5-ön lejátszódó folyamatokat.
- 4) A Mo_2C hatása a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ esetében egyrészt abban nyilvánult meg, hogy elősegítette a metil-klorid disszociációját és a metoxi-képződést a SiO_2 -on. Magasabb hőmérsékleten (673 K) a Mo_2C jelenlétében végbemegy a C_1 fragmentek kapcsolódása is, majd a felületen etoxi-csoportok képződése.

9. Összefoglalás

A jelen munka témája néhány kis széntartalmú molekula adszorpciója különböző hordozós platina-fém katalizátorokon, illetve hordozós molibdén-karbidon. A bemutatott mérések túlnyomó részét egy hagyományos vákuumrendszerben végeztük, FTIR spektroszkópia segítségével.

Bár a szénhidrogének adszorpcióját már az ötvenes évek óta vizsgálják az infravörös spektroszkópia módszerével, ezek a kutatások inkább a telítetlen szénhidrogénekre és a cikloparaffinokra irányultak. Munkánk első részében ezért egy kisméretű normál alkán, az etán adszorpcióját vizsgáltuk hordozós ródium katalizátorokon.

Az alkalmazott SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 és HZSM-5 hordozókon az etán alacsony hőmérsékleten gyengén kötött, molekuláris formában adszorbeálódik. A felületről molekuláris formában deszorbeálódik, új felületi forma hátrahagyása nélkül.

Rh jelenlétében az etán adszorpciója során mintegy 200 K-tól kezdődően etilidin képződik, valószínűleg az etán dehidrogéneződéséből származó etilénen keresztül. Az etán disszociációja feltételezéseink szerint a Rh krisztallitok nyíltabb felületein és a rácshibákon történik. Az etilidin felületi forma 373 K-ig stabilis. Bomlása részben a C-C kötés hasadásával jár, hiszen metán gáz képződését észleltük. Magasabb adszorpciós hőmérsékleteken (473 K-tól) az etán felületi reakciója valószínűleg C_nH összetételű polimer szenet hoz létre a katalizátorok felületén.

A vegyiparban sokrétűen felhasznált szintézisgáz előállításának egyik módja a metán és a szén-dioxid reakciója. Mivel a földgáz – a legnagyobb metánforrás – etánt is tartalmaz, ezért vizsgáltuk az etán és a szén-dioxid koadszorpcióját is. Azt találtuk, hogy az etán (a metánhoz hasonlóan) elősegíti a szén-dioxid aktiválódását, ugyanis etán jelenlétében annak disszociációja (adszorbeált szén-monoxid képződése) a Rh/HZSM-5 katalizátor felületén 200 K-el alacsonyabb hőmérsékleten következik be, mint etán jelenléte nélkül. A szén-dioxid nem befolyásolta az etán disszociációját (az etilidin képződését). A polimer szén az etán és a szén-dioxid keverékében is kialakult.

Vizsgáltuk az etil-jodid és a SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , illetve a Rh/SiO_2 kölcsönhatását is. Az $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 206 K-en molekuláris formában adszorbeálódik a vizsgált oxidok felületén. A hőmérséklet emelkedésével, az alkalmazott mérési körülmények mellett a SiO_2 felületéről az etil-jodid molekulárisan, kemisorbeált felületi forma hátrahagyása nélkül távozik. A szilícium-dioxid alacsony aktivitásának oka valószínűleg az, hogy kovalens jellegű oxid, így nincsenek a felületén Lewis-savas illetve bázikus helyek.

Az Al_2O_3 , MgO és a TiO_2 aktívabbnak bizonyultak. A felületükön található savas illetve bázikus centrumokon az etil-jodid mintegy 250 K-tól egy etoxi-jellegű átmeneti formává alakul, amely még valószínűleg erős kölcsönhatásban van a felületi jódatomokkal is. E forma szobahőmérséklet fölött az Al_2O_3 -on és a TiO_2 -on etoxi-csoporttá alakul, mely 523 K-573 K-ig stabilis. Az etoxi-csoportok spektrális azonosítását a TiO_2 -on végzett etanol adszorpció mérésekkel erősítettük meg. A MgO bázikussága miatt annak felületén 373 K-423 K-tól a CC kötés hasadásával felületi metoxi-csoportok alakulnak ki, amelyek 623 K-ig stabilisak.

A Rh/SiO_2 felületén 206 K-tól az etil-jodid disszociálódik és – valószínűleg etil köztterméken keresztül – etilidinné alakul, amely 373 K-ig stabilis.

Világszerte intenzív kutatások folynak alternatív üzemanyagok bevezetésének céljából. Néhány évvel ezelőtt derült ki, hogy a dimetil-éter kitűnő hatásokkal ég el a hagyományos motorokban, miközben kevesebb szennyezőanyagot bocsát ki. Mi a dimetil-éter adszorpcióját vizsgáltuk hordozós Pt-fém katalizátorokon. E mérésekben mintegy 200 K-tól kezdődően a hordozóhoz kötött metoxi-csoportok képződését észleltük. A metoxi-csoportok mennyisége a $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Rh/TiO_2 és a Rh/MgO esetében sokkal nagyobb volt, mint a Rh/SiO_2 -n. 300 K-tól kezdődően a dimetil-éter bomlásából származó, a fémhez kötött szén-monoxidot mutattunk ki. A hőmérséklet emelésével az adszorbeált szén-monoxid mennyisége 500 K-ig nőtt, miközben a felületi metoxi-csoportok mennyisége csökkent.

Áramlásos körülmények között a csoportunkban végzett gázkromatográfiás vizsgálatokból kiderült, hogy az alumínium-oxid hordozós Pt és Pd hatékony katalizátorai a dimetil-éter bontásának, és aktivitásukat hosszú idő alatt sem veszítik el. A Rh is nagy kezdeti aktivitást mutat a folyamatban, azonban gyorsan lemérgeződik. CO

adszorpció FTIR vizsgálatokat végeztünk, melyek tanúsága alapján az aktivitásvesztést a bomlás során keletkező erősen kötött formáknak a felületen történő felhalmozódása okozza.

További méréseinkben kisszénatomszámú szénhidrogének adszorpcióját vizsgáltuk szilícium-dioxid hordozós Mo_2C katalizátor felületén. Az etilén a szilícium-dioxid hordozóval a $T \leq 300$ K hőmérséklettartományban csak gyenge kölcsönhatásba lép, az adszorpció reverzibilis. Az etilén és a molibdén-karbid kölcsönhatásából 253 K-tól kezdődően a platina-fémekhez hasonlóan etilidin képződik. A CCH_3 aszimmetrikus nyújtási rezgésének relatív intenzitása lényegesen nagyobb volt, mint a platina-fémeken szokásos, ami az etilidin fragment alacsony felületi szimmetriájára utal.

A következő vizsgált gáz a propilén volt, mely a molibdén-karbiddal való kölcsönhatás következtében 253-273 K-tól kezdődően részben propilidinné (CCH_2CH_3) alakul, de 300 K-ig marad a felületen erősen kötött molekuláris propilén is. Mindkét forma a 300 K - 373 K hőmérséklet-tartományban elbomlik.

A propán 300 K-en és alacsonyabb hőmérsékleteken csupán gyenge kölcsönhatásba lép a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ felülettel, reverzibilis adszorpció és deszorpció történik. 573 K-en azonban a propán már aktiválódik, s a felületen a disszociációja során képződött propilént észleltünk.

A következő mérésorozatban metil-klorid adszorpcióját vizsgáltuk HZSM-5 és SiO_2 hordozós Mo_2C katalizátorokon. A HZSM-5-ön a CH_3Cl szobahőmérsékleten reverzibilisen adszorbeálódik. 473 K-en erősebb kölcsönhatás jön létre, melynek eredményeképpen az FTIR vizsgálatok szerint metoxi-csoportok és alkenil karbénium-ionok képződnek.

A CH_3Cl bomlásánál jelentkező etilén és propilén képződését a felületen átmenetileg kialakuló etoxi- és propoxi-csoportokkal írtuk le.

A Mo_2C jelenléte csak enyhén befolyásolja a HZSM-5-ön zajló folyamatokat, hatása a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ esetében volt kimutatható, ahol elősegítette a metil-klorid disszociációját és megnövelte a metoxi-csoportok képződést a SiO_2 -on.

10. Summary

In this work we are concerned with the adsorption of several carbon-containing molecules on different supported platinum metal and supported molybdenum carbide catalysts. The great majority of measurements presented here was performed in a conventional vacuum IR cell, using FTIR spectroscopy.

Although the adsorption of hydrocarbons is examined from the 1950's years by means of infrared spectroscopy, these studies focussed mainly on unsaturated hydrocarbons and cycloparaffins. Therefore we dealt with the adsorption of a small alkane, ethane on supported Rh catalysts.

Ethane interacted weakly and adsorbed molecularly at low temperature on SiO₂, Al₂O₃, MgO, TiO₂ and HZSM-5 used as supports, and desorbed in its intact form, without any sign of a surface reaction.

In the presence of Rh the adsorption of ethane from cca. 200 K produced ethylidyne, which probably evolved through the transient formation of ethylene. The dissociation of the ethane molecule is assumed to occur on the more open surfaces of Rh crystallites and on lattice defects. Ethylidyne is stable up to 423 K. Its decomposition pathway is in part through the cleavage of the CC bond, as we detected the formation of gas phase methane. At higher adsorption temperatures (from 437 K) surface reaction of ethane produced C_nH polymeric carbon on the catalysts' surface.

Reaction of methane and carbon dioxide is one of the ways of producing synthesis gas, a frequently used starting material in chemical industry. As natural gas – the most important source of methane – contains also ethane, we examined the coadsorption of ethane and CO₂. It was found, that ethane – as well as methane – promotes the activation of carbon dioxide: in the presence of C₂H₆ the dissociation of CO₂ on the surface of Rh/HZSM-5 catalyst occurred at a temperature 200 K lower than in the absence of ethane. The presence of carbon dioxide did not influence the dissociation of ethane (the formation of CCH₃). Polymeric carbon was produced even in the ethane – CO₂ gas mixture.

In the subsequent measurements we dealt with the interaction of ethyl iodide with SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 and Rh/SiO_2 . $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ adsorbs molecularly at 206 K on the surfaces of the examined oxides. With the increase of the temperature under our experimental conditions ethyl iodide desorbs molecularly from SiO_2 without any sign of surface reaction. Silica is a covalent type oxide, consequently there are no Lewis acidic or basic sites on its surface. Probably this is the reason of its low capability to activate $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$.

Al_2O_3 , MgO and TiO_2 proved to be more active. On the acidic and basic centres on their surfaces ethyl iodide from about 250 K transforms into an ethoxy-like transient form, which probably interacts relatively strongly also with iodine atoms on the surface. This transient form transforms into ethoxy groups above room temperature on Al_2O_3 and TiO_2 . Ethoxy groups are stable up to 523 K-573 K. Identification of its infrared bands was corroborated by ethanol adsorption measurements on titania surface. On the surface of MgO the cleavage of CC bond and the formation of methoxy groups was observed from 373 K-423 K, which were stable up to 623 K.

On Rh/SiO_2 dissociation of ethyl iodide occurred and – probably through ethyl intermediate - the formation of ethynidyne were observed, which is stable up to 373 K.

A great effort is being made to find an alternative fuel, the use of which results in lower emissions. Recently it has been reported that dimethyl ether can be used in conventional systems with excellent performance. In our investigations we were concerned with the adsorption of dimethyl ether on supported platinum metal catalysts. In these measurements the formation of methoxy groups bound to the supports was observed from 200 K. The amount of methoxy formed on $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Rh/TiO_2 and Rh/MgO was much greater than that on Rh/SiO_2 . From 300 K adsorbed carbon monoxide formed from the decomposition of dimethyl ether was observed. The amount of adsorbed CO increased with increasing temperatures, while methoxy groups gradually decomposed.

In gas chromatographic measurements performed in our group in flow conditions we found that alumina supported Pt and Pd are effective catalysts in the decomposition of dimethyl ether. They are not deactivated even after long reaction time. Even in the case of alumina supported rhodium great initial activity was observed, but its rapid

deactivation occurred. It was revealed by FTIR measurements on CO adsorption that deactivation of the rhodium catalyst is caused by the accumulation of strongly adsorbed species on the surface.

In the subsequent measurements the adsorption of small hydrocarbons was investigated on silica supported molybdenum carbide catalysts. Ethylene interacts weakly with the silica support at $T \leq 300$ K, reversible adsorption and desorption was observed. Stronger interaction occurs, however, with molybdenum carbide resulting in the formation of ethylidyne from 253 K, as was observed also on platinum metals. Relative intensity of the $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ mode of CCH_3 is much greater than on platinum metals, which suggests its low surface symmetry.

Adsorption of propene was also investigated. It was found that in its interaction with molybdenum carbide from 253 K, propene molecules partly transform into propylidyne (CCH_2CH_3), though some strongly bonded molecular propene remains on the surface up to 300 K. Both species decomposes up to 373 K.

Propane adsorbs weakly on the surface of $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ at and below 300 K: reversible adsorption and desorption occur. At 573 K, however, the dissociation of propane and the formation of propene were observed.

In the subsequent measurements the adsorption of methyl chloride was examined on HZSM-5 and SiO_2 supported molybdenum carbide catalysts. On HZSM-5 methyl chloride adsorbs reversibly at room temperature. At 473 K stronger interaction occurs: FTIR results show the formation of methoxy groups and alkenyl carbenium ions.

The formation of ethene and propene in the decomposition of methyl chloride is described by the transient formation of ethoxy and propoxy surface species.

The presence of molybdenum carbide influences only slightly the processes on HZSM-5. Its effect was more pronounced in the case of $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$, where it promoted the dissociation of methyl chloride and the formation of methoxy on silica.

11. Publikációs lista

Írásos közlemények:

1. F.Solymosi, J.Cserényi, L.Óvári: A comparative study of the complete oxidation of dimethyl ether on supported group VIII metals
Catal.Letters 44(1997), 89-93
2. F.Solymosi, J.Cserényi, L.Óvári: Decomposition and oxidation of dimethyl ether on Rh catalysts
J.Catal. 171(1997), 476-484
3. E.Kapuy, C.Kozmutza, L.Óvári: A decomposition of the total energy at the HF-SCF and at several levels of correlation II. A study of the interaction in $(\text{H}_2\text{O})_2$ and $(\text{HF})_2$ systems
J.Mol.Struct. (Theochem) 422(1998), 143-151
(nem a disszertáció témájából)
4. F.Solymosi, A.Szőke, L.Óvári: Decomposition of ethane and its reaction with CO_2 over Rh/ZSM-5 catalyst -
J.Catal. 186 (1999), 269-278
5. J.Cserényi, L.Óvári, T.Bánsági and F.Solymosi: Adsorption and Reactions of CH_3Cl on Mo_2C based catalysts
J.Mol.Catal. – közlésre elfogadott
6. F.Solymosi, R.Németh, L.Óvári and L.Egri: Reactions of propane on supported Mo_2C catalysts
J.Catal. – közlésre elfogadott

Konferencia előadások:

- 1. F.Solymosi, J.Cserényi, L.Óvári: A comparative study of the complete oxidation of dimethyl ether on supported Pt metals
15th North American Catalysis Congress
Chicago, 1997.**
- 2. F.Solymosi, A.Szőke, L.Óvári: Decomposition of ethane and its reaction with CO₂ over Rh/ZSM-5 catalyst -
4th European Congress on Catalysis
Rimini, Olaszország, 1999. szeptember 5-10.**
- 3. Óvári L.: Az etán, valamint az etán - széndioxid gázkeverék és hordozós Rh katalizátorok kölcsönhatásának FT-IR vizsgálata
Magyar Katalízis Napok '99, Szeged, 1999. október 21-22.**

Köszönetnyilvánítás

Különleges köszönettel tartozom Solymosi Frigyesnek, a MTA rendes tagjának, témavezetőmnek sok tanácsáért, közvetlen irányításáért, és a tudományos kémiai szemlélet kialakításában nyújtott nagy segítségéért.

Emellett köszönettel tartozom munkatársaimnak készségességükért és az együttgondolkodásért, mellyel megkönnyítették az egyes témák során felmerülő kérdések megoldását. Különösen ki szeretném emelni Raskó Jánosnak az infravörös spektroszkópia elsajátításában nyújtott segítségét.

Végül említve, de nagyon fontosnak tartva, hálás vagyok feleségemnek, aki mellettem állt ebben az időszakban és támogatta munkámat.

12. Irodalomjegyzék:

- ¹ Roberts, M.W., *Catal.Letters* **67**, 1 (2000)
- ² Terenin, A.N., *Zh.Fiz.Khim* **14**, 1362-71 (1940)
- ³ Eischens, R.P., Pliskin, W.A., Francis, S.A., *J.Chem.Phys.* **22**, 1786 (1954)
- ⁴ Greenler, R.G., Snider, D.R., Witt, D., Sorbello, R.S., *Surf.Sci.* **118**, 415 (1982)
- ⁵ Lee, J.S., Oyama, S.T., Boudart, M., *J.Catal.* **106**, 125 (1987)
- ⁶ Sheppard, N., De La Cruz, C., *Adv.Catal.* **41**, 1-112, (1996)
- ⁷ Bent, B.E., Mate, C.M., Kao, C.T., Slavin, A.J., Somorjai, G.A., *J.Phys.Chem* **92**, 4720-4726 (1988)
- ⁸ Chatt, J., Duncanson, L.A., *J.Chem.Soc.* **1953**, 2939. Dewar, M.J.S., *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 1951, **18**, C79
- ⁹ Yagasaki, E., Masel, R.I., *Surf.Sci.* **222**, 430-450 (1989)
- ¹⁰ Hugenschmidt, M.B., Dolle, P., Jupille, J., Cassuto, A., *J.Vac.Sci.Technol. A* **7**, 3312 (1989)
- ¹¹ Dubois, L.H., Castner, D.G., Somorjai, G.A., *J.Chem.Phys.* **72**, 5234 (1980)
- ¹² Koestner, R.J., Van Hove, M.A., Somorjai, G.A., *Surf.Sci* **121**, 321-337 (1982)
- ¹³ Wander, A., Van Hove, M.A., Somorjai, G.A., *Phys.Rev.Lett.* **67**, 626-628 (1991)
- ¹⁴ Slavin, A.J., Bent, B.E., Kao, C.T. Somorjai, G.A., *Surf.Sci* **206**, 124-144 (1988)
- ¹⁵ Levis, R.J., DeLouise, L.A., White, E.J., Winograd, N., *Surf.Sci.* **230**, 35-46 (1990)
- ¹⁶ Beebe, T.P., Jr., Yates, J.T., Jr., *J.Phys.Chem.* **91**, 254-257 (1987)
- ¹⁷ De La Cruz, C., Sheppard, N., *J.Chem.Soc.Chem.Comun.* **1987**, 1854-1855
- ¹⁸ Mohsin, S.B., Trenary, M., Robota, H.J., *J.Phys.Chem.* **95**, 6657-6661 (1991)
- ¹⁹ Trunschke, A., Knözinger, H., *Catal.Letters* **17**, 295-302 (1993)
- ²⁰ Soma, Y., *J.Catal.* **59**, 239-247 (1979)
- ²¹ Mohsin, S.B., Trenary, M., Robota, H.J., *J.Phys.Chem.* **92**, 5229-5233 (1988)
- ²² Paul, D.K., Beebe, T.P., Jr., Uram, K.J., Yates, J.T., Jr., *J.Am.Chem.Soc.* **114**, 1949 (1992)
- ²³ Szuromi, P.D., Weinberg, W.H., *Surf.Sci.* **149**, 226-240 (1985)
- ²⁴ Szuromi, P.D., Engstrom, J.R., Weinberg, W.H., *J.Chem.Phys.* **80**, 508 (1984)
- ²⁵ Szuromi, P.D., Engstrom, J.R., Weinberg, W.H., *J.Phys.Chem.* **89**, 2497 (1985)
- ²⁶ Salmeron, M., Somorjai, G.A., *J.Phys.Chem.* **85**, 3835 (1981)
- ²⁷ Chesters, M.A., Gardner, P., McCash, E.M., *Surf.Sci.* **209**, 89-99 (1989)
- ²⁸ Ito, M., Mori, Y., Kato, T., Suétaka, W., *Appl.Surf.Sci.* **2**, 543 (1979)
- ²⁹ Eischens, R.P., Pliskin, W.A., *Adv.Catal.* **10**, 1 (1958)
- ³⁰ Trautmann, S., Baerns, M., Auroux, A., *J.Catal.* **136**, 613 (1992)
- ³¹ De La Cruz, C., Sheppard, N., *J.Catal.* **127**, 445-448 (1991)
- ³² De La Cruz, C., Sheppard, N., *Phys.Chem.Chem.Phys.* **1**, 329-332 (1999)
- ³³ Bibby, D.M., Chang, C.D., Howe, R.F., Yurchak, S. (Szerk.), "Methane Conversion: Studies on Surface Science Catalysis," Vol. 36. Elsevier, Amsterdam, 1998.
- ³⁴ Lunsford, J.H., "Proceedings, 10th International Congress on Catalysis," (Guczy L., Solymosi F., Tétényi P., Szerk.), p.103 Elsevier, Amsterdam, 1993.

-
- ³⁵ Koerts, T., Deelen, M.J.A.G., van Santen, R.A., *J.Catal.* **138**, 101 (1992)
- ³⁶ Solymosi, F. Erdöhelyi, A., Cserényi, J., *Catal.Lett.* **16**, 399 (1992)
- ³⁷ Erdöhelyi, A., Cserényi, J., Solymosi, F., *J.Catal.* **141**, 287 (1993)
- ³⁸ Solymosi, F., Cserényi, J., *Catal.Lett.* **34**, 343 (1995)
- ³⁹ Wang, L., Tao, L., Xie, M., Xu, G., Huang, J., Xu, Y., *Catal.Lett.* **21**, 35 (1993)
- ⁴⁰ Xu, Y., Wang, L., Xie, M., Gou, X., *Catal.Lett.* **30**, 135 (1995)
- ⁴¹ Solymosi, F., Erdöhelyi, A., Szöke, A., *Catal.Lett.* **32**, 43 (1995)
- ⁴² Solymosi, F., Erdöhelyi, A., Szöke, A., *Catal.Lett.* **32**, 43 (1995)
- ⁴³ Wang, D., Lunsford, J.H., Rosynek, M.P., *Top.Catal.* **3(4)**, 299 (1996)
- ⁴⁴ Wang, D., Lunsford, J.H., Rosynek, M.P., *J.Catal.* **169**, 347 (1997)
- ⁴⁵ Rostrup-Nielsen, J.R., *Stud.Surf.Sci.Catal.* **36**, 73 (1988)
- ⁴⁶ Rostrup-Nielsen, J.R., Aasberg-Petersen, K., Schoubye, P.S., *Stud.Surf.Sci.Catal.* **36**, 73 (1988)
- ⁴⁷ Zhang, Z.L., Verykios, X.E., *Catal.Today* **25**, 589 (1994)
- ⁴⁸ Choudhary, V.R., Uphade, B.S., Mamman, A.S., *Appl.Catal. A* **168**, 33 (1998)
- ⁴⁹ Mark, M.F., Maier, W.F., *J.Catal.* **164**, 122 (1996)
- ⁵⁰ Bhat, R.N., Sachtler, W.M.H., *Appl. Catal. A* **150**, 279 (1997)
- ⁵¹ Solymosi, F., Erdöhelyi, A., Kocsis, M., *J.Catal.* **65**, 2351 (1980)
- ⁵² Henderson, M.A., Worley, S.D., *J.Phys.Chem.* **89**, 392 (1985)
- ⁵³ Solymosi, F., *J.Mol.Catal.* **65**, 337 (1991)
- ⁵⁴ Raskó, J., Solymosi, F., *Catal.Lett.* **46**, 153 (1997)
- ⁵⁵ Solymosi, F., Szöke, A., Egri, L., *Top.Catal.* **8**, 249-257 (1999)
- ⁵⁶ Solymosi, F., Szöke, A., Óvári, L., *J.Catal.* **186**, 269-278 (1999)
- ⁵⁷ Rossner, F., Klepel, O., Hagen, A., *Stud.Surf.Sci.Catal.* **107**, 517 (1997)
- ⁵⁸ Liu, Y., Xue, J., Liu, X., Hou, R., Li, S., *Stud.Surf.Sci.Catal.* **119**, 593 (1998)
- ⁵⁹ Rostrup-Nielsen, J.R., *J.Catal.* **31**, 173 (1973)
- ⁶⁰ Rostrup-Nielsen, J.R., *J.Catal.* **33**, 184 (1974)
- ⁶¹ Shimanouchi, T., *Tables of Molecular Vibrational Frequencies*, NSRDS-NBS, 1972, No. 39.
- ⁶² Kondo, J., Domen, K., Maruya, K., Onishi, T., *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* **86(21)**, 3665-3669 (1990)
- ⁶³ Koel, B.E., Bent, B.E., Somorjai, G.A., *Surf.Sci* **146**, 211-228 (1984)
- ⁶⁴ Somorjai, G.A., Van Hove, M.A., Bent, B.E., *J.Phys.Chem.* **92**, 973-978 (1988)
- ⁶⁵ Shahid, G. Sheppard, N., *Spectrochim. Acta* **46A**, 999 (1990)
- ⁶⁶ Bond, G.C., Sadeghi, N., *J.Appl.Chem.Biotechnol.* **25**, 241 (1975); Hardison, L.C., Dowd, E.J., *Chem.Eng.Prog.* **73**, 31 (1977); Spivey, J.J., *Ind.Eng.Chem.Res.* **26**, 2165 (1987)
- ⁶⁷ Hoffman, M.R., Martin, T.S., Choi, W., Bademann, *Chem.Rev.* **95**, 69 (1995)
- ⁶⁸ Windawi, H., Wyatt, M., *Platinum Metal Rev.* **37**, 186, (1993)
- ⁶⁹ Muller, H., és tsai, *Catal Today* **17**, 383 (1993)
- ⁷⁰ Solymosi, F., Raskó, J., Papp, E., Oszkó, A., Bánsági, T., *Applied Catal A*, **131**, 55-72 (1995)
- ⁷¹ Bent, B.E., *Chem.Rev.*, **96**, 1361-1390 (1996)
- ⁷² McGee, K.C., Driessen, M.D., Grassian, V.H., *J.Catal.* **159**, 69-82 (1996)
- ⁷³ Driessen, M.D., Grassian, V.H., *J.Catal.* **161**, 810 (1996) és Driessen, M.D., Grassian, V.H., *J.Am.Chem.Soc.*, **119**, 1697
- ⁷⁴ Raskó, J., Bontovics, J., Solymosi, F., *J.Catal.*, **143**, 138-148 (1993)

- ⁷⁵ Solymosi, F., Raskó, J., *J.Catal*, **155**, 74-81 (1995)
- ⁷⁶ McGee, K.C., Driessen, M.D., Grassian, V.H., *J.Catal*, **157**, 730-739 (1995)
- ⁷⁷ Driessen, M.D., Grassian, V.H., *Langmuir*, **14**, 1411-1418 (1998)
- ⁷⁸ Peri, J.B., *J.Phys.Chem.* **69**, 211 (1965)
- ⁷⁹ Durig, J.R., Thompson, J.W., Thyagesan, V.W., Witt, J.D., *J.Mol.Struct.* **24**, 41 (1975)
- ⁸⁰ Knözinger, H., Ratnasamy, P., *Catal.Rev. – Sci.Eng.*, **17(1)**, 31 (1978) és hivatkozásai
- ⁸¹ Peri, J.B., *J.Phys.Chem.*, **69**, 220 (1965)
- ⁸² Parry, E.P., *J.Catal.* **2**, 371 (1963)
- ⁸³ Gordymov, T.A., Davydov, A.A., *Zh.Prikl.Spektrosk.* **39**, 621 (1983)
- ⁸⁴ Beebe, T.P., Jr., Crowell, J.E., Yates, J.T., Jr., *J.Phys.Chem.* **92**, 1296 (1988)
- ⁸⁵ Hattori, H., *Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces*; Che, M., Bond, G.C., Szerk.; Elsevier, Amsterdam, 1985, p 319.
- ⁸⁶ Baird, M.J., Lunsford, J.H., *J.Catal.* **26**, 440 (1972)
- ⁸⁷ Coluccia, S., Tench, A.J., *Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis, Tokyo, 1980*; Elsevier, Amsterdam, 1981.; 1160. o.
- ⁸⁸ Stone, F.S., Garrone, E., Zecchina, A., *Mater.Chem.Phys.*, **13**, 331 (1985)
- ⁸⁹ Coluccia, S., Marchese, L., Lavagnino, S., Anpo, M., *Spectrochim. Acta*, **43A**, 1573 (1987)
- ⁹⁰ Coluccia, S., Lavagnino, S., Marchese, L., *Mater.Chem.Phys.*, **18**, 445 (1988)
- ⁹¹ Tench, A.J., Giles, D., Kibblewhite, J.F.J., *Trans. Faraday Soc.* **67**, 854 (1971)
- ⁹² Shchekochikhin, Y.M., Filimonov, V.N., Keier, N.P., Terenin, A.N., *Kinet.Katal.*, **5**, 94 (1964) (orosz kiadásban 113. o.)
- ⁹³ Hussein, G.A.M., Sheppard, N., Zaki, M.I., Fahim, R.B., *J.Chem.Soc. Faraday Trans.*, **87**, 2661 (1991)
- ⁹⁴ Trunschke, A., Knözinger, H., *Catal.Lett.* **17**, 295-302 (1993)
- ⁹⁵ Steininger, H., Ibach, H., Lehwald, S., *Surf.Sci.* **117**, 685 (1982)
- ⁹⁶ De La Cruz, C., Sheppard, N., *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* 1854 (1987)
- ⁹⁷ Moshin, S.B., Trenary, M., Robota, H.J., *J.Phys.Chem.* **95**, 6657 (1991)
- ⁹⁸ Koel, B.E., Bent, B.E., Somorjai, G.A., *Surf.Sci.* **146**, 211 (1984)
- ⁹⁹ Beebe, T.P., Jr., Yates, J.T., Jr., *J.Phys.Chem.* **91**, 254 (1987)
- ¹⁰⁰ Rouhi, A.M., *C&EN*, May 29, 37 (1995)
- ¹⁰¹ Fleish, T., Basu, A., Gradassi, M.J., Masin, J.G., *Stud.Surf.Sci.Catal.* **107**, 117 (1997)
- ¹⁰² Sexton, B.A., Hughes, A.E., *Surf.Sci.* **140**, 227 (1984)
- ¹⁰³ Ng, L., Chen, J.G., Basu, P., Yates, J.T., Jr., *Langmuir* **3**, 1161 (1987)
- ¹⁰⁴ Lüth, H., Rubloff, G.W., Grobman, W.B., *Surf.Sci.* **63**, 325 (1977)
- ¹⁰⁵ Bugyi, L., Solymosi, F., *Surf.Sci.* **385**, 365-375 (1997)
- ¹⁰⁶ Yakerson, V.I., Lafer, L.N., Danyushevskii, V.Ya., Rubinshtein, A.M., *Izv.Akad.Nauk. SSSR, Ser. Khim* **11** 2246 (1967)
- ¹⁰⁷ Chen, J.G., Basu, P., Ballinger, T.H., Yates, J.T., Jr., *Langmuir* **5**, 352 (1989)
- ¹⁰⁸ Solymosi, F., Erdöhelyi, A., Bánsági, T., *J.Chem.Soc. Faraday Trans. I.* **77**, 2645 (1981)
- ¹⁰⁹ Solymosi, F., Kiss, J., *J.Catal.* **81**, 95 (1983)
- ¹¹⁰ Solymosi, F., Cserényi, J., Óvári, L., *Catal.Letter.* **44**, 89 (1997)
- ¹¹¹ Kanazawa, Y., Nukada, K., *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **35**, 612 (1962)
- ¹¹² Borello, E., Zecchina, A., Morterra, C., *J.Phys.Chem.* **71**, 2938, 2945 (1967)
- ¹¹³ Morrow, B.A., *J.Chem.Soc. Faraday Trans. I.*, **70**, 1527 (1974)

-
- ¹¹⁴ Solymosi, F., Berkó, A., Tarnóczy, T.I., *Surf.Sci.* **141**, 533 (1984)
[Solymosi, F., Berkó, A., Tarnóczy, T.I., *J.Phys.Chem.* **88**, 6170 (1984)]
- ¹¹⁵ Houtman, C., Barteau, M.A., *Surf.Sci.* **248**, 57 (1991)
[Houtman, C., Barteau, M.A., *Langmuir* **6**, 1558 (1990)]
- ¹¹⁶ Solymosi, F., Pásztor, M., *J.Phys.Chem.* **89**, 4789 (1985)
Solymosi, F., Pásztor, M., *J.Phys.Chem.* **90**, 5312 (1986)
- ¹¹⁷ Solymosi, F., Bánsági, T., *J.Phys.Chem.* **97**, 10133 (1993)
- ¹¹⁸ Basu, P., Panayotov, D., Yates, J.T., Jr., *J.Am.Chem.Soc.* **110**, 2074 (1988)
- ¹¹⁹ Solymosi, F., Szőke, A., *Catal.Lett.* **39**, 157 (1996)
- ¹²⁰ Solymosi, F., Cserényi, J., Szőke, A., Bánsági, T., Oszkó, A., *J.Catal.* **165**, 150 (1997)
- ¹²¹ Szőke, A., Solymosi, F., *Appl. Catal. A* **142**, 361 (1996)
- ¹²² Solymosi, F., Németh, R., Óvári, L., Egri, L., *J.Catal. - közlésre elfogadva*
- ¹²³ Toth, L.E., *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, 1971.
- ¹²⁴ Oyama, S.T., Haller, G.L., *Catalysis, Specialist Periodical Report*, Szerk: Bond, G.C., Webb, G., The Chemical Society, Vol.5., London, 1981, 333. oldaltól, a benne lévő hivatkozásokkal.
- ¹²⁵ Oyama, S.T., *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1996.
- ¹²⁶ Oyama, S.T., *Catal. Today* **15**, 179 (1992)
- ¹²⁷ Levy, R.L., Boudart, M., *Science* **181**, 547 (1973)
- ¹²⁸ Ribeiro, F.H., Dalla Betta, R.A., Boudart, M., Baumgartner, J., Iglesia, E., *J.Catal.* **130**, 86 (1991)
- ¹²⁹ Abe, H., Bell, A.T., *Catal. Lett.* **18**, 9 (1993)
- ¹³⁰ Schlatter, J.C., Oyama, S.T., Metcalfe III, J.E., Lambert, J.M., Jr., *Ind.Eng.Chem.Res.* **27**, 1648 (1988)
- ¹³¹ Chen, J.G., *J.Mol.Catal. A* **131**, 285 (1998) és hivatkozásai
- ¹³² Wang, J., Castonguay, M., Deng, J., Mcbreen, P.H., *Surf.Sci.* **374**, 197 (1997)
- ¹³³ Fröhberger, B., Chen, I.G., *J.Am.Chem.Soc.* **118**, 11599 (1996)
- ¹³⁴ Hills, M.M., Parmeter, J.E., Mullins, C.B., Weinberg, W.H., *J.Am.Chem.Soc.* **108**, 3554 (1986)
- ¹³⁵ Marinova, T.S., Kostov, K.L., *Surf.Sci.* **181**, 573 (1987)
- ¹³⁶ Chen, I.G., Fröhberger, B., *Surf.Sci.* **367**, L102 (1996)
- ¹³⁷ Rodriguez, J.A., Campbell, C.T., *J.Catal.* **115**, 500 (1989)
Henn, F.C., Diaz, A.L., Bussel, M.E., Hugenschmidt, M.E., Domagala, M.E., Campbell, C.T., *J.Phys.Chem.* **96**, 5965 (1992)
- ¹³⁸ Solymosi, F., Bugyi, L., Oszkó, A., Horváth, I., *J.Catal.* **185**, 249 (1999)
- ¹³⁹ Solymosi, F., Bugyi, L., Oszkó, A., *Catal.Lett.* **57**, 103 (1999)
- ¹⁴⁰ Solymosi, F., a *Catalytic Activation and Functionalization of Light Alkanes*-ban, szerk. Derouane, E.G., és ts. (Kluwer Academic Publishers, 1998, Hollandia), 369-388. old.
- ¹⁴¹ Avery, N.R., Sheppard, N., *Proc.R.Soc.London A* **405**, 1 (1986)
- ¹⁴² Chesters, M.A., De La Cruz, C., Gardner, P., McCash, E.M., Pudney, P., Shahid, G., Sheppard, N., *J.Chem.Soc. Faraday Trans.* **86**, 2757 (1990)
- ¹⁴³ Bent, B.E., Mate, C.M., Crowell, J.E., Koel, B.E., Somorjai, G.A., *J.Phys.Chem.* **91**, 1493 (1987)
- ¹⁴⁴ Wang, D., Wu, K., Cao, Y., Zhai, R., Guo, X., *Surf.Sci.* **223**, L927 (1989)
- ¹⁴⁵ Sakakini, B.H., Ransley, I.A., Odnoza, C.F., Vickerman, J.C., Chesters, M.A., *Surf.Sci.* **271**, 227 (1992)
- ¹⁴⁶ Ransley, I.A., Ilharco, L.M., Bateman, J.E., Sakakini, B.H., Vickerman, J.C., Chesters, M.A., *Surf.Sci.* **298**, 187 (1993)
- ¹⁴⁷ T.Shimanouchi: *Tables of Molecular Vibrational Frequencies*, NSRDS-NBS, 1972, No.39.
- ¹⁴⁸ Efremov, A.A., Davydov, A.A., *React.Kinet.Catal.Lett.* **15**, 327-331 (1980)

-
- ¹⁴⁹ Bandy, B.J., Chesters, M.A., James, D.I., McDougall, G.S., Pemble, M.E., Sheppard, N. *Philos. Trans. Soc. London. Ser.A* **318**, 141 (1986)
- ¹⁵⁰ Simanouchi, T., *Tables of Molecular Vibrational Frequencies I. kötet*, National Bureau of Standards, 1972.
- ¹⁵¹ Efremov, A.A., Davydov, A.A., *Kinet.Katal.* **21**, 488 (1980)
- ¹⁵² Pieters, W.J.M., Conner, W.C., Carlson, E.J., *Appl.Catal.* **11**, 35 (1984)
- ¹⁵³ Olah, G.A., Molnár, Á.: *Hydrocarbon Chemistry*, szerk.: Olah, G.A., Molnár, Á. (Wiley-Interscience (1995), New York)
- ¹⁵⁴ Jeans, K.J., Halvorsen, S., Ofsted, E.B., *Methane Conversion*, Szerk. Bibby, D.M., Chang, C.D., Howe, R.F., Yurchak, S. (Elsevier, Amsterdam, 1988), p. 491.
- ¹⁵⁵ Lersch, P., Bandermann, F., *Appl. Catal.* **75**, 133 (1991)
- ¹⁵⁶ Taylor, C.E., Noceti, R.P., Schehl, R.R., *Methane Conversion*, Szerk. Bibby, D.M., Chang, C.D., Howe, R.F., Yurchak, S. (Elsevier, Amsterdam, 1988), p. 483.
- ¹⁵⁷ Chang, C.D., *Catal.Rev.-Sci.Eng.* **25**, 1 (1983)
Romannikov, V.N., Ione, K.G., *Kinet.Katal.* **25**, 92 (1984)
- ¹⁵⁸ Sun, Y., Campbell, S.M., Lunsford, J.H., Lewis, G.E., Palke, D., Tau, L.M., *J.Catal.* **143**, 32 (1993)
- ¹⁵⁹ Cserényi, J., Óvári, L., Bánsági, T., Solymosi, F., *J.Mol.Catal. – közlésre elfogadott*
- ¹⁶⁰ Harris, D.C., Bertolucci, M.D., *Symmetry and Spectroscopy*, 224. old. (Oxford Univ. Press, New York, 1978.)
- ¹⁶¹ Kónya, Z., Hannus, I., Kiricsi, I., *Appl.Catal. B* **8**, 391 (1996)
- ¹⁶² Raskó, J., Bontovics, I., Solymosi, F., *J.Catal.* **143**, 138 (1993)
- ¹⁶³ Raskó, J., Solymosi, F., *Catal.Lett.* **46**, 153 (1997)
- ¹⁶⁴ Raskó, J., Solymosi, F., *Catal.Lett.* **54**, 49 (1998)
- ¹⁶⁵ Wovchko, E.A., Camp, J.C., Glass, J.A., Jr., Yates, J.T., Jr., *Langmuir* **11**, 2592 (1995)
- ¹⁶⁶ Suda, Y., Morimoto, T., Nagao, M., *Langmuir* **3**, 99 (1987)
- ¹⁶⁷ Kiricsi, I., Förster, H., Tasi, Gy., Nagy, J.B., *Chem.Rev.* **99**, 2085 (1999)
- ¹⁶⁸ Kiricsi, I., Förster, H., *J.Chem.Soc. Faraday Trans. I.* **84**(2), 491 (1988)